
Etanol de segunda geração: energia limpa para o futuro do planeta

Fernanda Cortez da Silva

<https://doi.org/10.69570/mp.978-65-84548-28-2.c4>

Resumo

Os biocombustíveis oferecem uma alternativa energética limpa e econômica para mitigar o efeito estufa e o aquecimento global. O bioetanol, derivado de plantas como a cana-de-açúcar, pode ser obtido de duas maneiras: a partir de sacarose e amido (etanol de primeira geração) ou de biomassa lignocelulósica (etanol de segunda geração). A biomassa lignocelulósica é composta estruturalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que conferem rigidez e resistência às plantas. Essa resistência, chamada de recalcitrância, das paredes celulares dificulta a conversão em bioetanol. Soluções biotecnológicas encontradas incluem plantas modificadas geneticamente para criar lignocelulose menos recalcitrante e microrganismos que produzem coquetéis enzimáticos para facilitar a sua degradação. Reduzir a lignina aumenta a sacarificação, mas diminuir a produtividade da biomassa. Outra abordagem interessante, sem utilizar engenharia genética, é o uso de inibidores químicos que bloqueiam as enzimas envolvidas na via de formação da lignina. Pesquisas apontam que esses inibidores podem alterar a composição de lignina, favorecendo a sacarificação. Em um futuro próximo, a aplicação desses compostos em campo pode reduzir a quantidade de enzimas necessárias e os custos na produção do etanol de segunda geração, além de outros produtos de biorrefinaria.

Palavras-chave: biocombustíveis; sacarificação; energias renováveis.

Abstract

Biofuels offer a clean and economical energy alternative to mitigate the greenhouse effect and global warming. Bioethanol, derived from plants such as sugarcane, can be obtained in two ways: from sucrose and starch (first-generation ethanol) or from lignocellulosic biomass (second-generation ethanol). Lignocellulosic biomass is structurally composed of cellulose, hemicellulose and lignin, which give plants rigidity and resistance. This resistance, called recalcitrance, of the cell walls makes conversion to bioethanol difficult. Biotechnological solutions have been found to include genetically modified plants to create less recalcitrant lignocellulose and microorganisms that produce enzyme cocktails to facilitate its degradation. Reducing lignin increases saccharification but decreases biomass productivity. Another interesting approach, without using genetic engineering, is the use of chemical inhibitors that block the enzymes involved in the lignin formation pathway. Research indicates that these inhibitors can alter the composition of lignin, favoring saccharification. In the near future, the application of these compounds in the field may reduce the amount of enzymes needed and the costs in the production of second-generation ethanol, as well as other biorefinery products.

Keywords: biofuels; saccharification; renewable energy.

1. Introdução

O aumento acelerado das emissões globais de gases do efeito estufa estão sendo cada vez mais frequentemente abordados nos noticiários e no dia-a-dia, de modo que as discussões acerca desses temas se tornem cada vez mais necessárias e inadiáveis. A Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP28), realizada em 2023, firmou um acordo que “sinaliza o ‘início do fim’ da era dos combustíveis fósseis, estabelecendo as bases para uma transição rápida, justa e equitativa, sustentada por cortes profundos de emissões e financiamento ampliado.”¹

Sendo assim, com o objetivo abrangente de manter o limite da temperatura global de 1,5°C ao alcance, além de outras metas discutidas na COP28, o debate acerca das energias renováveis e transição dos combustíveis fósseis ganha cada vez mais força. Embora a geração de eletricidade renovável possa ser alcançada usando energia solar, nuclear, eólica, geotérmica e hidrelétrica, esses recursos não biológicos não nos fornecem substitutos sustentáveis para o petróleo. O petróleo serve como principal matéria-prima para a produção de combustíveis líquidos para transporte global, bem como produtos químicos e manufatura.²

A maioria dos biocombustíveis é atualmente produzida pela fermentação de sacarose ou amido derivados de plantas, ou pela transesterificação de óleos vegetais. Porém, a crescente demanda global por alimentos e as limitações da expansão agrícola desencoraja o aumento da produção desses biocombustíveis de “primeira geração”, ou seja, ocorre através da fermentação de culturas energéticas como o milho, soja e cana-de-açúcar. Uma importante alternativa biotecnológica é a utilização de biocombustíveis mais sustentáveis com base em biomassa vegetal lenhosa (lignocelulósica) não alimentar, também conhecido como biocombustível de “segunda geração”. O maior desafio está na extração de açúcares fermentáveis da biomassa lignocelulósica de forma barata o suficiente para permitir a produção de biocombustível com custo competitivo.²

A produção de biocombustíveis de segunda geração com biomassa lignocelulósica não comestível pode reduzir as preocupações enfrentadas pelos biocombustíveis convencionais e fornecer alternativas limpas e econômicas a

longo prazo.³ Até 2050, estima-se que o uso de bioenergia deve aumentar pelo menos quatro vezes para reduzir as emissões mundiais de CO₂ em 50%.¹²

A biomassa lignocelulósica engloba cascas de coco, resíduos de algodão, bagaço de cana-de-açúcar, trigo, arroz, palha de milho, resíduos de madeira florestal e papéis usados. A produção de bioetanol por meio dessas matérias-primas pode ser um substituto atraente para a queima de restolho desses resíduos.³

Desta forma, muitos laboratórios ao redor do mundo estão se esforçando para encontrar o próximo grande avanço na utilização de recursos naturais, visando a exploração da biomassa como uma alternativa sustentável.³ O presente artigo busca explicar em detalhes a estratégia promissora para adaptar a lignina em culturas de bioenergia, permitindo uma produção mais econômica de biocombustíveis a partir da biomassa lignocelulósica, favorecendo a transição dos combustíveis fósseis e mantendo o controle das metas climáticas globais para os próximos anos.

2. Adaptações das Plantas

As plantas são organismos vivos autótrofos, ou seja, são capazes de fazer suas próprias moléculas carregadas em energia a partir de moléculas inorgânicas simples. Os autótrofos considerados mais bem-sucedidos foram aqueles nos quais se desenvolveu um sistema que utiliza a energia solar direta, processo conhecido como fotossíntese, e que alterou a atmosfera do planeta, o que levou à evolução da vida.⁴

Os primeiros organismos fotossintetizantes do planeta eram células microscópicas, flutuando abaixo da superfície das águas iluminadas pela luz solar. Ao longo do tempo e em respostas às pressões evolutivas, esses organismos fotossintetizantes, as plantas, foram desenvolvendo características importantes que permitiram com que colonizassem a terra firme e possibilitaram sua vida na Terra.⁴

Essas características podem ser anatômicas, como exemplo a epiderme, parede celular resistente, estômatos (no qual ocorrem as trocas gasosas), sistema condutor constituído por xilema e floema (transporte de água, minerais

e produtos da fotossíntese), crescimento primário (aumento em comprimento) e secundário (aumento em espessura)⁴; ou fisiológicas, onde as plantas desenvolveram uma série de vias metabólicas especializadas que as ajudaram a lidar com os novos estresses.

O metabolismo vegetal, portanto, é dividido em metabolismo primário, constituído por processos como a fotossíntese, respiração, biossíntese de carboidratos, lipídios e proteínas, assimilação de nutrientes, entre outros que são necessários para o crescimento, reprodução e sobrevivência das plantas. Já o metabolismo secundário é constituído por processos como a via dos fenilpropanóides, antocianinas, alcalóides, terpenos, taninos, flavonóides e isoflavonóides, entre outros, os quais geram compostos secundários que exercem funções ecológicas relevantes como protetores contra ataques de herbívoros e patógenos, atrai espécies polinizadoras, ajuda na dispersão das sementes e também na interação planta-planta.⁵

Estima-se que existam cerca de 450.000 compostos secundários distribuídos amplamente no reino vegetal, onde cerca de 200.000 são conhecidos e agrupados de acordo com suas semelhanças. Os compostos fenólicos incluem flavonóides, cumarinas e ácidos fenólicos simples.⁵

Em geral, o termo composto fenólico abrange uma gama de substâncias que possuem em comum um anel aromático (compostos orgânicos cíclicos e planares que possuem ligações duplas alternadas) ligado a uma ou mais moléculas de hidroxila (formado por um átomo de hidrogênio e um átomo de oxigênio). Essas substâncias tendem a ser solúveis em água e é comumente associada a açúcares.⁶

Uma das funções mais relevantes dos chamados compostos fenólicos é desempenhada nos processos de comunicação entre as plantas. As plantas se comunicam de forma notável com outras plantas e também com outros organismos. Esses compostos são conhecidos como compostos alelopáticos (ou aleloquímicos), e podem ser exsudados, lixiviados, exalados ou também liberados pela degradação de raízes, folhas e caules. Os compostos fenólicos podem estimular ou inibir o crescimento de plantas vizinhas, favorecendo o crescimento de espécies simbióticas e inibindo o crescimento de plantas

concorrentes. Podem atuar nas plantas atraindo bactérias simbióticas, micorrizas e inibindo patógenos e predadores.⁵

A lignina é um polímero (molécula composta de várias unidades repetíveis, os monômeros) complexo formada por vários compostos fenólicos simples e que confere alta resistência mecânica à parede celular vegetal.⁵ Depois da celulose, a lignina é o segundo biopolímero mais abundante do planeta, e essa capacidade de síntese da lignina tem sido fundamental para a adaptação evolutiva das plantas no ambiente terrestre.^{7,8}

A deposição de lignina na parede celular proporcionou às primeiras plantas terrestres a rigidez necessária para ficar em pé, fortaleceu as células responsáveis pelo transporte de água de longa distância e permitiu que essas plantas aumentassem consideravelmente seu tamanho em comparação ao seu grupo irmão, as briófitas. Além disso, a aleatoriedade das ligações na lignina a tornam um dos biopolímeros mais difíceis de degradar, o que contribui para uma barreira defensiva forte contra patógenos e herbívoros que logo coevoluiriam com as plantas vasculares.^{7,8}

Por ser uma molécula difícil de ser degradada, esse processo acontece lentamente, o que ocasionou grandes quantidades de carbono atmosférico fixados pelas plantas terrestres pioneiras, resultando na queda significativa dos níveis de CO₂ atmosférico e aumento correspondente nos níveis de O₂. A biomassa rica em lignina enterrada em pântanos e turfeiras há milhões de anos atrás fossilizou-se para se tornar carvão (período Carbonífero), a reserva de combustível fóssil mais amplamente distribuída e que impulsionou muito a industrialização humana.⁸ A lignificação é um importante reservatório de carbono nas plantas, o que representa até 30% da biomassa total produzida na atmosfera.⁷

A parede celular, onde há a deposição de lignina nas plantas, é composta também em sua maioria por açúcares, os polissacarídeos (>90%), conhecidos como celulose, hemicelulose e pectinas, além de outros compostos em menor quantidade. A celulose é um carboidrato insolúvel em água, cuja estrutura fibrosa permite a manutenção da integridade estrutural. As pectinas possuem papel na expansão, resistência, porosidade, adesão e sinalização intercelular.⁹ Devido à estrutura da parede celular vegetal, onde há a presença de uma matriz de lignina

e os polissacarídeos estão imersos, é o principal obstáculo na desconstrução da parede e utilização dos açúcares para a produção de biocombustíveis.¹⁰

3. O Avanço das Pesquisas

Durante anos, as pesquisas foram dedicadas a clonar os genes envolvidos na biossíntese dos principais monômeros que compõem a lignina, com o propósito de reduzir a produção ou modificar seu equilíbrio, a fim de facilitar a deslignificação. Entretanto, essa diminuição da lignina no processo de desenvolvimento da planta pode resultar em crescimento alterado, menor resistência a pragas e outros problemas ambientais.¹⁰

A ligação entre a lignina e os polissacarídeos na parede celular reduz fortemente o acesso das enzimas que degradam os açúcares da parede celular, esse fenômeno é conhecido como recalitrância.³ Sendo assim, a via metabólica responsável pela biossíntese da lignina é um alvo importante a ser estudado para diminuir os problemas causados por essa recalitrância.¹¹

A composição química da biomassa lignocelulósica é em sua maioria 35–50% de celulose, 20–35% de hemicelulose e 10–25% de lignina. Os açúcares estruturais compreendem cerca de 75% da lignocelulose e podem ser convertidos em açúcares fermentáveis em uma plataforma de etanol de segunda geração¹¹. A eficiência da extração em etanol de segunda geração é determinada pela degradação dos açúcares complexos (processo conhecido como sacarificação) e a lignina em monômeros simples.³

Para que o processo de sacarificação seja eficiente, são necessários pré-tratamento eficazes para remover a lignina, seguida da digestão enzimática e fermentação da levedura para a produção do etanol.¹² Uma variedade de métodos de pré-tratamento foi aplicada para a produção de bioetanol a partir da biomassa que, em geral, se enquadram em processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos.³ Porém, são processos considerados caros. Portanto, duas abordagens são avaliadas: a primeira consiste em perturbar a via de biossíntese da lignina e a segunda consiste em redesenhar estruturalmente a molécula da lignina.¹¹

Pesquisas extensas foram realizadas para capturar o máximo de açúcares fermentáveis, com o objetivo de reduzir o consumo de produtos químicos e energia caros, produzir subprodutos valiosos e diminuir o custo de produção e purificação do processo de produção do bioetanol.³ Assim como as refinarias de petróleo que separam as frações do petróleo para obter diferentes combustíveis e produtos químicos, as futuras biorrefinarias, para serem economicamente viáveis, devem superar a recalcitrância da lignocelulose e separar seus diferentes constituintes (celulose, hemiceluloses, lignina e outros componentes menores) para obter diferentes produtos de valor agregado. A celulose tem um grande mercado na fabricação de papel, e seu futuro também incluirá a produção de outros produtos químicos além do etanol.¹⁰

Um grupo de pesquisas vêm desenvolvendo uma abordagem alelopática, ou seja, a utilização de compostos naturais não tóxicos ou compostos sintéticos altamente biodegradáveis, que são capazes de modificar a biossíntese de lignina e melhorar a sacarificação de culturas de bioenergia, forragem ou resíduos de culturas. Esse método possui maior vantagem com relação às culturas geneticamente modificadas, pois aproveita a fisiologia natural da planta para promover alterações desejadas. A aplicação desses compostos pode melhorar a sacarificação sem introduzir riscos ecológicos ou alimentares.¹¹

Algumas formas de utilização desses compostos alelopáticos de enzimas envolvidas na via de formação da lignina foram testadas. Dentre elas, a investigação do mecanismo de ação de compostos que são capazes de inibir as enzimas que participam da via de formação da lignina, sem alterar o crescimento da planta. Além disso, novas técnicas estão sendo utilizadas para descobrir novos inibidores, como abordagens computacionais, bioquímicas e fisiológicas.¹³

Estudos realizados com os inibidores mostram que, quando pulverizados em estágios iniciais de desenvolvimento em plantas jovens, melhoram a sacarificação da biomassa, porém sem afetar o desenvolvimento na fase madura, ou seja, sem diminuir a produtividade das plantas.¹³ Estudos estão sendo realizados tanto *in vitro*, em plantas de laboratório, como em campo, e essas descobertas sugerem uma nova abordagem biotecnológica para aumentar

e melhorar a sacarificação, com o objetivo de enfrentar os desafios no campo emergentes da agroenergia.¹¹

As tecnologias que estão sendo estudadas apresentam várias vantagens, no entanto há uma necessidade de desenvolver um processo ecologicamente correto e economicamente viável para a digestão de polímeros complexos em açúcares simples, seguido pela fermentação em um único reator.³ Sendo assim, uma visão científica clara sobre como controlar as propriedades da biomassa lignocelulósica para a produção de bioetanol ainda é distante. No entanto, com os investimentos e o avanço cada vez mais amplo das pesquisas logo resultará em tecnologias que serão importantes para o progresso no campo do bioetanol de segunda geração, além de outros produtos de biorrefinaria.¹¹

4. Referências

1. UNFCCC. First Global Stocktake. United Nations, 2023.
2. MARRIOTT, P. E. *et al.* Unlocking the potential of lignocellulosic biomass through plant science. **New Phytologist**, [S.L.], v. 209, n. 4, p. 1366-1381, 7 out. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/nph.13684>.
3. MACHINENI, L. Lignocellulosic biofuel production: review of alternatives. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 779-791, 3 jun. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-019-00445-x>.
4. Raven | Biologia vegetal / Ray F. Evert e Susan E. Eichhorn; revisão técnica Jane Elizabeth Kraus; tradução Ana Claudia M. Vieira... [et.al.]. – 8. ed. – Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014.
5. MARCHIOSI, R. *et al.* Biosynthesis and metabolic actions of simple phenolic acids in plants. **Phytochemistry Reviews**. Springer Science+Business Media B.V., , 1 ago. 2020.
6. HARBORNE, J. B.. Phenolic Compounds. **Phytochemical Methods**, [S.L.], p. 33-88, 1973. Springer Netherlands. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-5921-7_2.
7. BOERJAN, W. *et al.* Lignin Biosynthesis. **Annual Review Of Plant Biology**, v. 54, n. 1, p. 519-546, jun. 2003.
8. WENG, J. K.; CHAPPLE, C. The origin and evolution of lignin biosynthesis. **New Phytologist**, v. 187, n. 2, p. 273–285, 1 jul. 2010.

9. HOUSTON, K. *et al.* The Plant Cell Wall: a complex and dynamic structure as revealed by the responses of genes under stress conditions. *Frontiers In Plant Science*, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-18, 10 ago. 2016. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fpls.2016.00984>.
10. MARTÍNEZ, Ángel T *et al.* Enzymatic delignification of plant cell wall: from nature to mill. **Current Opinion In Biotechnology**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 348-357, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2009.05.002>.
11. MARTARELLO, D. C. I. *et al.* The known unknowns in lignin biosynthesis and its engineering to improve lignocellulosic saccharification efficiency. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 2497-2515, 21 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-021-01291-6>.
12. WANG, Yanting *et al.* Genetic modification of plant cell walls to enhance biomass yield and biofuel production in bioenergy crops. **Biotechnology Advances**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 997-1017, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2016.06.001>.
13. DOS SANTOS, W. D. *et al.* Natural lignin modulators improve lignocellulose saccharification of field-grown sugarcane, soybean, and brachiaria. **Biomass and Bioenergy**, v. 168, p. 106684, 2023.

Autores

Fernanda Cortez da Silva

Programa de Pós graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá