



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Camila Zanetoni Martins

Orientador: Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro

Uberlândia – MG
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

**Camila Zanetoni Martins
Orientador: Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro**

**Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso do curso de Engenharia
Química.**

**Uberlândia – MG
2018**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre presente em minha vida, por me motivar a ser sempre um pouco mais do que eu sou, por me fazer ver sempre o lado bom da vida, por nunca me deixar desanimar dos meus sonhos e projetos e por me fazer entender que todo o esforço vale a pena.

Ao meu pai e a minha mãe, por toda a educação, valores e princípios recebidos, por todo o amor e incentivo à busca daquilo que me faz feliz. Às minhas irmãs, por todo o companheirismo e experiências compartilhadas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eloízio, pela orientação, apoio e conhecimento transmitidos ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e ajudaram, de forma direta ou indireta, na realização deste trabalho e ao longo da minha jornada acadêmica.

“A maior recompensa pelo nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma.”

John Ruskin

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1-FUNDAMENTAÇÃO	1
1.1-Fontes Renováveis de Energia.....	1
1.2-Etanol.....	3
1.3-Matérias-Primas para a Produção de Etanol.....	5
1.4-Etanol de Primeira e Segunda Geração	6
1.5-Objetivo Geral	9
1.6- Objetivos Específicos	10
2-MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS	11
2.1-Celulose	11
2.2-Hemicelulose	11
2.3-Lignina.....	12
3-PRÉ-TRATAMENTOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS	14
3.1-Pré-Tratamentos Físicos	15
3.1.1-Fragmentação mecânica.....	16
3.1.2-Pirólise	16
3.1.3- Irradiação	16
3.2-Pré-Tratamentos Físico-Químicos.....	16
3.2.1-Pré-tratamento com água quente (LHW- <i>Liquid Hot Water</i>)	17
3.2.2- Explosão a vapor.....	17
3.2.3- Explosão da fibra com amônia (AFEX- <i>Ammonia Fiber Explosion</i>)	18
3.3- Pré-Tratamentos Químicos	19
3.3.1-Pré-tratamento ácido	19
3.3.2-Pré-tratamento básico.....	19
3.3.3-Organosolv	20
3.4-Pré-Tratamento Biológico	20
4-HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	21
4.1-Hidrólise ácida.....	21
4.1.1-Hidrólise com ácido diluído.....	22
4.1.2-Hidrólise com ácido concentrado.....	22

4.2-Hidrólise enzimática	24
5-FERMENTAÇÃO	27
5.1-Micro-organismos.....	27
5.2-Equações de fermentação	28
5.3-Técnicas de fermentação	28
5.4-Tipos de reatores para a realização da fermentação	29
5.4.1-Processo batelada	29
5.4.2-Processo batelada alimentada	30
5.4.3-Processo contínuo	30
5.5-Integração das etapas de processo	31
6-CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
REFERÊNCIAS	36

Lista de Figuras

Figura 1.1-Oferta Interna de Energia no Brasil - 2017 (%) (adaptado de RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, ano base 2017).	1
Figura 1.2-Veículos leves, por tipo (%) entre 2007 e 2017 (RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, ano base 2017).	5
Figura 1.3-Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, milho e material lignocelulósico (adaptado de MUSSATO et al., 2010).	6
Figura 1.4-Representação esquemática da parede celular da célula vegetal (Adaptado de RITTER, 2008; apud FACUNDES, 2014).	8
Figura 2.1-Pedaço do polímero de celulose (GOLDENBERG, p. 27, 2007; apud RAELE et al., 2014).	11
Figura 2.2-Estrutura da L-arabino-(4-O-metil-D-glucurono)-D-xilana: 1-Xilopirranose; 2-L-arabinofuranose; 3-ácido 4-O-metil-glucurônico; 4-grupo acetil (adaptado de BRIENZO, 2010).	12
Figura 2.3-Principais precursores da lignina (LINO, 2015).	12
Figura 2.4-Representação esquemática da estrutura química da lignina de folhosas (NIMZ, 1981; apud LINO, 2015).	13
Figura 3.1-Esquema representativo do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (adaptado de MOSIER et al., 2005).	14
Figura 3.2-Produção de elementos inibidores (adaptado de PALMQVIST; HAHN-HAGERDAL, 2000).	15
Figura 4.1-Enzimas envolvidas na hidrólise da celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c) (adaptado de TAHA et al., 2016).	25
Figura 5.1-Integração de etapas de processamento do etanol lignocelulósico, utilizando hidrólise enzimática (adaptado de LYND et al., 2002).	31

RESUMO

Atualmente a sustentabilidade tem tido um espaço importante na sociedade. Cada vez mais precisa-se encontrar maneiras de se viver em equilíbrio com a natureza, a fim de não se esgotar os recursos naturais, nem provocar situações de desequilíbrio ambiental, as quais podem provocar danos e até perigos a própria vida humana. Nesse contexto, a busca por alternativas de fontes renováveis de energia, em substituição às fontes não renováveis, tem aspecto importante. Este trabalho de conclusão de curso faz uma avaliação de cunho bibliográfico da produção de etanol de segunda geração, processo onde é utilizada matéria-prima lignocelulósica, a qual é abundante na natureza e tem como produto final uma alternativa sustentável em comparação com os combustíveis fósseis. Primeiramente é feita uma introdução, onde são relatados os aspectos gerais da oferta interna de energia atual no Brasil, algumas definições e um breve histórico da produção de etanol no Brasil, além das possíveis matérias-primas para a produção do etanol. Em seguida, são exploradas as principais etapas do processo de produção, como os pré-tratamentos, a hidrólise e a fermentação. Os pré-tratamentos abordados são os físicos (redução de tamanho, pirólise e irradiação), químicos (pré-tratamento ácido, pré-tratamento básico e organosolv), físico-químicos (pré-tratamento com água quente, explosão a vapor e explosão da fibra com amônia) e os biológicos. Logo após é feita uma análise da hidrólise do material lignocelulósico, e por último são relatados principais aspectos sobre a fermentação para a obtenção do etanol.

Palavras-chave: Etanol de segunda geração, biomassa lignocelulósica, bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

Currently, sustainability has had an important place in society. It is increasingly necessary to find ways to live in balance with nature, in order to not to exhaust natural resources, nor to cause situations of environmental imbalance, which can cause damage and even dangers to human life. In this context, the search for alternatives to renewable energy sources, replacing non-renewable sources, has an important aspect. This work is a bibliographical evaluation of the production of second-generation ethanol, a process where lignocellulosic feedstock is used, which is abundant in nature and has as its final product a sustainable alternative to fossil fuels. Firstly, an introduction is made, which describes the general aspects of Brazil's current energy supply, some definitions and a brief history of ethanol production in Brazil, as well as possible raw materials for ethanol production. Next, the main steps of the production process are explored, such as pretreatments, hydrolysis and fermentation. The pretreatments are physical (size reduction, pyrolysis and irradiation), physical-chemical (pretreatment with hot water, steam explosion and fiber explosion with ammonia), chemicals (acid pretreatment, basic pretreatment and organosolv), and the biological ones. After, an analysis of the hydrolysis of the lignocellulosic material is done, and lastly, the main aspects on the fermentation are reported to obtain the ethanol.

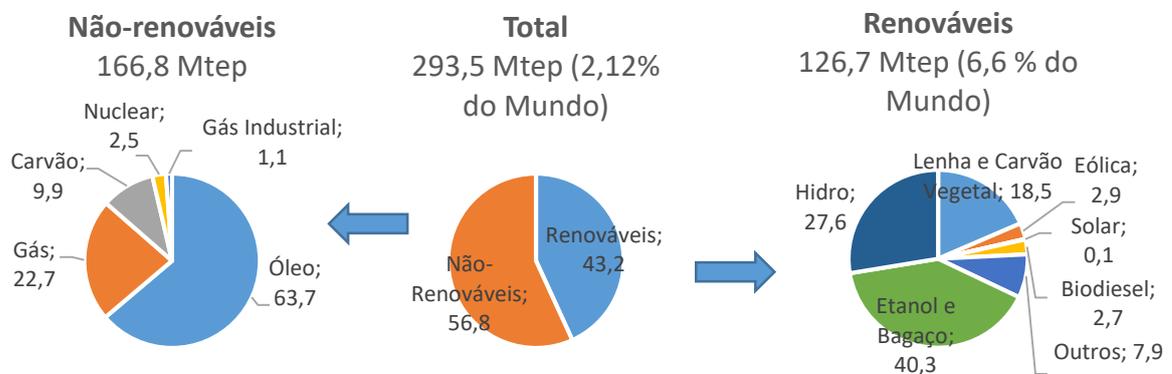
Keywords: Second generation ethanol, lignocellulosic biomass, sugarcane bagasse.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO

1.1- Fontes Renováveis de Energia

Segundo dados da Resenha Energética Brasileira, ano base 2017, publicada em junho de 2018, a Oferta Interna de Energia- OIE (energia necessária para movimentar a economia de uma região, em um determinado espaço de tempo), no Brasil, foi de 293,5 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo, que corresponde à energia que se pode obter a partir de uma tonelada de petróleo padrão), ou Mtep, e equivaleu a 2,12% da energia mundial. Nessa OIE, houve a participação de 43,2% de fontes renováveis e 56,8 % de fontes não-renováveis. Os gráficos da Figura 1.1 mostram a porcentagem que cada fonte de energia representa na sua respectiva matriz energética.



Renováveis: Mundo (13,8%) e OCDE (10,0%)

Figura 1.1-Oferta Interna de Energia no Brasil - 2017 (%) (adaptado de RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, ano base 2017).

De acordo com a Figura 1.1, na matriz de oferta de fontes renováveis, percebe-se que o etanol e bagaço de cana lideram com a maior participação (40,3%), seguido pela hidroeletricidade (27,6%), e em terceiro lugar a lenha e o carvão vegetal, com 18,5%. Outras fontes renováveis representam aproximadamente 13,6%. A Tabela 1.1 apresenta uma comparação da oferta interna de energia entre o Brasil, a OCDE (Organização para a Cooperação Econômica e o Desenvolvimento, organização internacional formada pelos países

com as maiores economias do mundo), outros países e uma média mundial, para os anos de 1973 e 2017.

Tabela 1.1-Oferta Interna de Energia no Brasil e Mundo (% e tep) (RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, ano base 2017).

Fonte	Brasil		OCDE		Outros		Mundo	
	1973	2017	1973	2017	1973	2017	1973	2017
Derivados de Petróleo	45,6	36,2	52,6	35,9	29,9	25,8	46,1	32,0
Gás Natural	0,4	12,9	18,9	27,6	12,9	20,4	16,0	22,4
Carvão Mineral	3,2	5,6	22,6	16,5	31,1	35,3	24,6	26,5
Urânio	0	1,4	1,3	9,7	0,2	2,3	0,9	5,0
Hidro	6,1	11,9	2,1	2,3	1,2	2,5	1,8	2,5
Outras não Renováveis	0	0,6	0	0,5	0	0,1	0	0,3
Outras Renováveis	44,8	31,2	2,5	7,7	24,7	13,6	10,6	11,3
<i>Biomassa Sólida</i>	44,3	23,9	2,4	4,2	24,7	12,0	10,5	8,9
<i>Biomassa Líquida</i>	0,5	6,1	0	1,02	0	0,19	0	0,63
<i>Eólica</i>	0	1,24	0	1,12	0	0,41	0	0,69
<i>Solar</i>	0	0,024	0	0,64	0	0,48	0	0,52
<i>Geotérmica</i>	0	0	0,16	0,64	0	0,53	0,1	0,55
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>dos quais renováveis</i>	50,8	43,2	4,6	10,0	26,0	16,1	12,5	13,8
Total - Mtep	82,2	293,5	3.741	5.293	2.105	7.850	6.109	13.822
<i>% do mundo</i>	1,3	2,1	61,2	38,3	34,5	56,8		

Notas: a) estimativas N3E/MME para o último ano, a exceção do Brasil; b) somente o Mundo inclui bunker: 2,7% da OIE em 2017; c) carvão inclui gases da indústria siderúrgica; d) "outros" exclui OCDE e Brasil

De acordo com a Figura 1.1 e Tabela 1.1, percebe-se que o Brasil utilizou, no ano de 2017, mais fontes renováveis (43,2% da oferta interna de energia) contra 10,0 % da OCDE, 16,1% de outros países e 13,8% da média mundial. Entre 1973 e 2017, a redução de 9,4 pontos percentuais na participação do petróleo e de seus derivados na matriz energética brasileira mostra que, seguindo a tendência mundial, o Brasil desempenhou esforços para substituir esses energéticos fósseis, e aumentou a utilização de fontes renováveis de energia, como a geração hidráulica, a produção de biodiesel, e o uso de derivados da cana, como etanol e bagaço para fins térmicos (RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, ano base 2017).

Fontes renováveis de energia são aquelas que se renovam constantemente ao serem usadas, por isso são consideradas inesgotáveis, por exemplo a fonte hídrica, solar, eólica, biomassa (energia de matéria orgânica), geotérmica, oceânica e hidrogênio. Quanto à biomassa, pode-se considerar toda matéria orgânica, vegetal e animal, que pode ser utilizada para produzir energia, como a lenha, o bagaço de cana-de-açúcar, cavaco de madeira e resíduos agrícolas (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018).

Biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, são substâncias derivadas de biomassa renovável, e podem substituir compostos de origem fóssil na geração de energia. Não causam grandes impactos ao meio ambiente devido ao fato de serem praticamente livres de enxofre e

compostos aromáticos e por serem biodegradáveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS_ANP, 2016).

No Brasil, objetivando diminuir as emissões de carbono total dos combustíveis vendidos no país, diminuir os efeitos do aquecimento global e aumentar a capacidade de produção interna de biocombustíveis, foi criado o RenovaBio: política de Estado que determina que as distribuidoras de combustíveis tenham metas de redução de carbono do combustível que elas vendem, sendo assim, a produção de biocombustíveis é incentivada (VEDANA, 2017).

1.2-Etanol

O etanol é um biocombustível que substitui a gasolina e outros combustíveis fósseis em motores de combustão interna com ignição por centelha. Ele é uma substância química com fórmula molecular C_2H_6O , e produzido especialmente via fermentação de açúcares (ANP, 2018). Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol (INVESTE SP, 2017). A produção de etanol no Brasil atingiu 27,76 bilhões de litros na safra 2017/2018, e a expectativa da produção de etanol, no primeiro levantamento as safra 2018/2019, é de 28,16 bilhões de litros (CONAB, 2018).

O etanol pode ser utilizado para diversos usos. Na sua forma pura (etanol anidro), é utilizado como matéria prima de tintas, solventes, aerossóis, entre outros; além de ser utilizado como combustível misturado à gasolina, obrigatoriamente, ou no diesel, de forma opcional. Como etanol hidratado (com cerca de 5% de água), ele é utilizado como combustível de veículos e também na produção de vacinas, remédios, produtos de limpeza, aromatizantes, cosméticos, alimentos e bebidas (PARAIZO, 2012).

Segundo estudo realizado pela Embrapa Agrobiologia, veículos movidos a etanol produzido a partir da cana-de-açúcar reduzem até 73% da emissão de CO_2 na atmosfera, comparando com as emissões de veículos movidos a gasolina; e reduz até 68%, comparando com os automóveis movidos a diesel (AMATO, 2010).

Estudos indicam que, no Brasil, a primeira usina a produzir etanol combustível foi a Usina Serra Grande, de Alagoas, em 1927 (CANAONLINE, 2015). Nessa época, a maior parte do combustível usado pela frota brasileira vinha de derivados de petróleo. No ano de 1973, com o primeiro choque do petróleo, houve o aumento do preço do petróleo. Nesse contexto, surgiu

no Brasil o Proálcool, o qual passou por diversas fases. A primeira, entre 1975 e 1979, foi quando houve a intensificação da produção de álcool anidro para ser utilizado como aditivo à gasolina. A segunda fase, entre 1979 e 1986, foi marcada pelo segundo choque do petróleo, em 1979, o qual foi responsável por um aumento ainda maior dos preços do petróleo. Nessa fase o governo passou a estimular não só a produção do álcool anidro, mas também do hidratado, para ser utilizado como substituto da gasolina (MICHELLON et al., 2008).

A terceira fase do Proálcool, entre 1986 a 2003, ocorre em um contexto de queda dos preços do petróleo. Nessa fase, ocorre a desaceleração e crise do Proálcool. Além disso, somando-se o fato do menor incentivo do governo para a produção de etanol nesse período, com o preço do açúcar reagindo no mercado internacional, houve uma priorização da produção do açúcar em comparação com o álcool. Dessa forma, no final da década de noventa, com as crises de planos econômicos e dificuldades financeiras da época, houve a criação de entidades que tinham o objetivo de encontrar caminhos para solucionar os problemas do setor sucroalcooleiro. Na quarta fase do Proálcool, a partir de 2003, o programa é incentivado novamente após alguns fatos que ocorreram nesse período, como o novo aumento do preço do petróleo, uma maior conscientização após o Protocolo de Kyoto e devido ao surgimento dos automóveis bicomustíveis, movidos a álcool e gasolina (MICHELLON et al., 2008).

Em 2008, inicia-se a fase de estagnação na produção de cana-de-açúcar. Nessa fase, os investimentos no setor sucroenergético diminuíram devido à crise financeira internacional desse período, além do fato da manutenção da estabilidade artificial do preço da gasolina nessa época. Como consequência, a produção de etanol no país foi afetada. Porém, houve um aumento do número de usinas na região Centro-Oeste (MORAES; BACCHI, 2014). Atualmente, com o RenovaBio, e o objetivo de reduzir as emissões de gases do efeito estufa, a demanda por combustíveis limpos deve ser impulsionada, e ocorrerá uma aceleração de uma recente onda de fusões e aquisições no setor (TEIXEIRA; GOMES, 2017).

Segundo a Resenha Energética Brasileira do ano de 2017, sabe-se que, em 2017, houve uma alta de 9,2% sobre 2016, no licenciamento de veículos nacionais e importados, totalizando um valor de 2,24 milhões. Desse total, 86% representava os carros flex-fuel. A distribuição aproximada, em porcentagem, de veículos leves (automóveis e comerciais leves) por tipo de combustível, é mostrada na Figura 1.2.

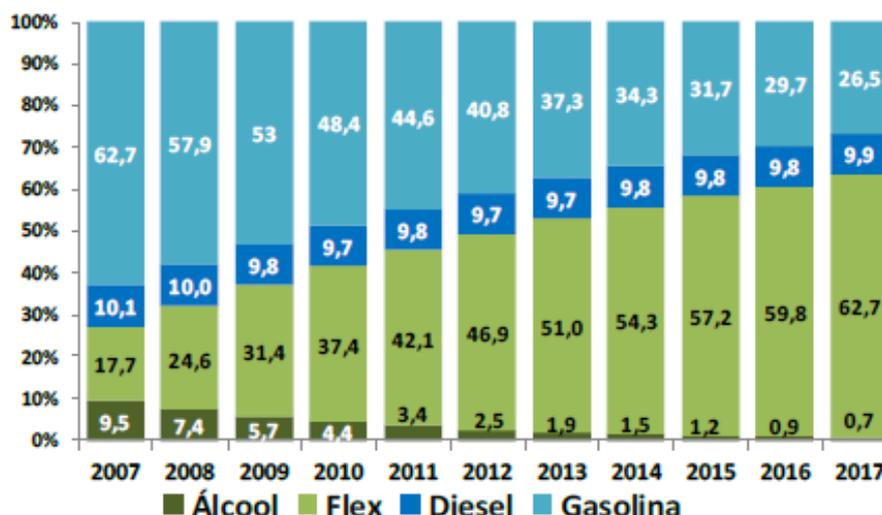


Figura 1.2-Veículos leves, por tipo (%) entre 2007 e 2017 (RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, ano base 2017).

De acordo com a Figura 1.2, percebe-se uma tendência no aumento do uso de veículos leves flex, e que, em 2017, essa categoria representou 62,7% do total de veículos leves no Brasil. Nesse mesmo ano, veículos movidos a gasolina representaram 26,5% do total, enquanto que os movidos a diesel foram 9,9% do total. Automóveis movidos somente a álcool tiveram uma representação pequena de 0,7%.

1.3-Matérias-Primas para a Produção de Etanol

Dentre as matérias-primas utilizadas na produção do etanol, pode-se destacar as sacaríneas, onde o etanol é obtido através da sacarose, como a cana-de-açúcar e beterraba açucareira; as amiláceas, onde o açúcar utilizado para a produção do etanol é o amido, por exemplo, batata, mandioca e milho; e as celulósicas, as quais contém celulose e este é convertido em etanol, como madeira e resíduos agroindustriais (MACEDO, 1993 apud OLIVEIRA et al., 2014).

No Brasil, a cana-de-açúcar é a matéria-prima mais utilizada na indústria sucroalcooleira, e pode ser utilizada para a produção de açúcar ou etanol (ANP, 2018). O país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Obteve uma produção de 633,26 milhões de toneladas na safra 2017/2018, e estima-se uma produção de 625,96 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para a safra 2018/2019 (CONAB,2018). O amido, segundo MUSSATO et al., 2010, é a matéria-prima de produção de etanol mais utilizada na América do Norte e Europa.

A Figura 1.3 a seguir apresenta um esquema da produção de etanol a partir das matérias-primas sacaríneas (representadas pela cana-de-açúcar), amiláceas (representadas pelo milho) e lignocelulósicas.

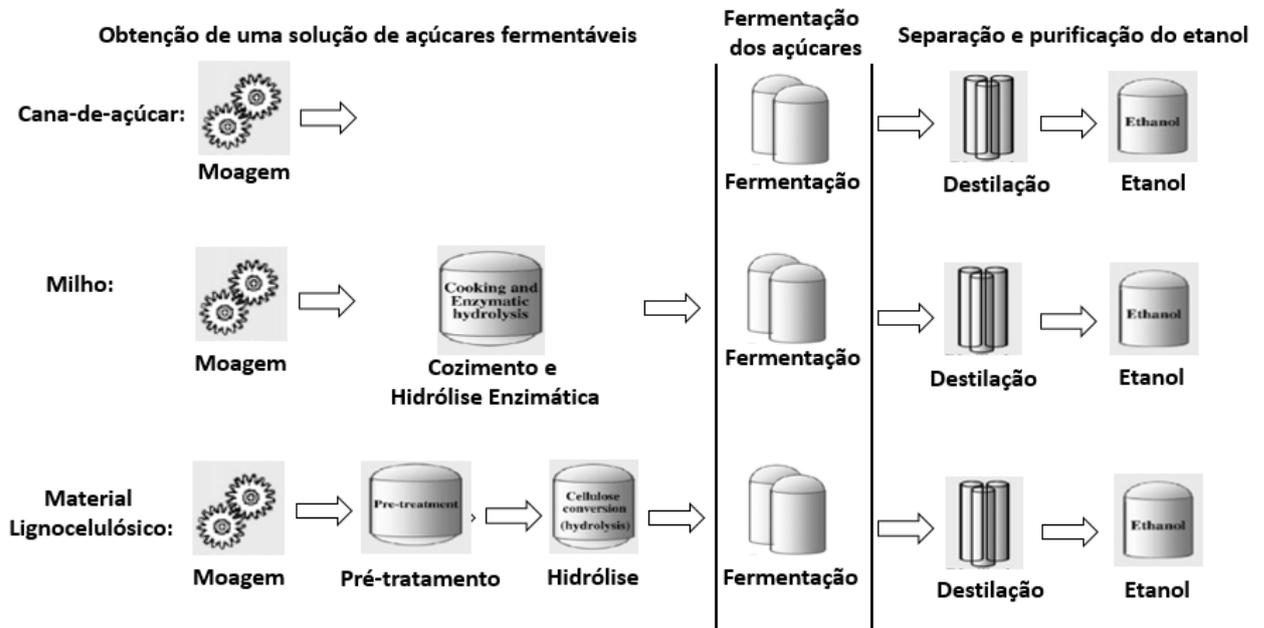


Figura 1.3-Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, milho e material lignocelulósico (adaptado de MUSSATO et al., 2010).

A Figura 1.3 mostra que, no caso da cana-de-açúcar, o processo de produção de etanol passa por trituração do material, onde obtém-se o caldo rico em açúcares fermentáveis, em seguida passa pela fermentação e por último pela destilação. No caso do milho, após a moagem, ele tem que passar por um processo de cozimento com água quente para extrair o amido, depois pela hidrólise enzimática, para quebrar as moléculas do amido e obter-se moléculas possíveis de sofrerem a fermentação, uma vez que o amido não é fermentável. Já no caso do material lignocelulósico, ele precisa sofrer um pré-tratamento, depois hidrólise de polissacarídeos em açúcares mais simples, em seguida o material passa pela fermentação, e por último pela destilação.

1.4-Etanol de Primeira e Segunda Geração

O que diferencia a produção de etanol de primeira geração (caso da cana-de-açúcar e do milho citados anteriormente) e segunda geração (caso dos materiais lignocelulósicos) é que, no caso da segunda geração, ocorrem as etapas de pré-tratamento, além da hidrólise da celulose antes da fermentação.

O caldo da cana-de-açúcar apresenta uma constituição de, basicamente, água (75-82%) e sólidos totais dissolvidos (18-25%). Dentre os sólidos totais dissolvidos, encontramos os açúcares e os não-açúcares (orgânicos e inorgânicos). Os açúcares são formados pela sacarose (14,5-23,5%), glucose (0,2-1,0%) e frutose (0,0-0,5%). Os não-açúcares orgânicos são formados por matéria nitrogenada (proteínas, amidas, aminoácidos), gorduras e ceras, pectina, ácidos, matérias corantes (clorofila, antocianina e sacaretina) e os inorgânicos são os minerais, principalmente sílica e K, além de P, Ca, Na, Mg, S, Fe, Al e Cl (PRATI; CAMARGO, 2008).

O etanol de primeira geração, no caso da cana-de-açúcar, é aquele obtido através da fermentação dos açúcares presentes no caldo da cana (sacarose e açúcares redutores) (CGEE, 2009). Na obtenção do etanol de primeira geração, somente os açúcares simples dissolvidos na biomassa líquida (seiva) da planta são fermentados, uma vez que, para serem utilizadas por micro-organismos fermentadores, as moléculas de açúcar devem ser pequenas o suficiente para serem metabolizadas em meio líquido e escala microscópica. (RAELE et al., 2014).

Com relação aos materiais lignocelulósicos, eles são formados principalmente por celulose (polímero de carboidrato homopolissacarídeo), hemicelulose (polímero de carboidrato heteropolissacarídeo) e lignina (estrutura aromática) (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). O etanol de segunda geração é aquele obtido pela quebra dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) presentes na biomassa lignocelulósica, a fim de produzir açúcares mais simples, e estes, por sua vez, poderão ser utilizados na produção de etanol.

A parede celular das plantas é onde encontra-se a maior parte do material lignocelulósico, e é a fração mais expressiva da biomassa (STICKLEN, 2008; apud ALVES, 2011). A Figura 1.4 mostra uma representação esquemática da estrutura do material lignocelulósico.

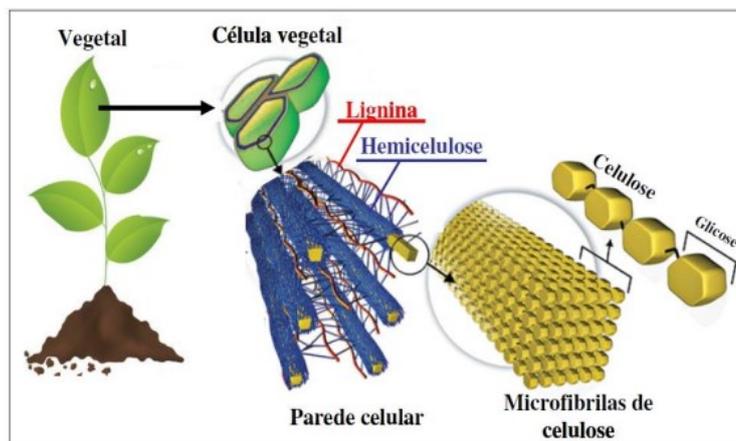


Figura 1.4-Representação esquemática da parede celular da célula vegetal (Adaptado de RITTER, 2008; apud FACUNDES, 2014).

Segundo Zhang et al. (2004) e Santos et al. (2012), a biomassa lignocelulósica é o recurso biológico renovável mais abundante da terra. Esse material, além de ser encontrado em abundância na superfície terrestre, e de ser uma fonte renovável de energia, não tem custo elevado e não compete com o plantio de alimentos para consumo humano e animal (RUBIN, 2008 apud SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). A Tabela 1.2, a seguir, expõe a composição química de algumas biomassas lignocelulósicas com potencial para produção de etanol.

Tabela 1.2 - Composição química de biomassas lignocelulósicas com potencial para produzir etanol de segunda geração (GOMEZ et al., 2010 apud SANTOS et al., 2012).

Biomassa	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Lignocelulósica			
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11

Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

De acordo com a Tabela 1.2, percebemos que há vários compostos na natureza com potencial energético para a produção de etanol, uma vez que esses componentes são ricos em polissacarídeos.

No Brasil, duas usinas já operam a produção de etanol de segunda geração, a Granbio, em Alagoas e a Raízen, no estado de São Paulo. Elas possuem, juntas, uma capacidade de produção de 100 milhões de litros por ano, porém têm produzido menos da metade dessa capacidade, estão em fase de aprendizado de produção, utilizam equipamentos pouco eficientes e processos que ainda apresentam problemas (ALISSON, 2017).

O mercado de etanol é crescente e, para atender esse mercado, apesar dos investimentos tecnológicos que ainda devem ser feitos na cadeia produtiva, a produção de etanol de segunda geração torna-se atrativa para a indústria do setor sucroenergético, uma vez que é uma alternativa para o maior aproveitamento da biomassa da cana e de outros resíduos agrícolas, pois são fontes renováveis de energia.

1.5-Objetivo Geral

Diante da análise apresentada, a qual expõe as necessidades crescentes da utilização de combustíveis renováveis e as vantagens em reaproveitar a biomassa de resíduos como o da cana-de-açúcar, bastante utilizada no Brasil para a produção de etanol, o presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivo realizar uma avaliação da produção de etanol de segunda geração, através de uma revisão bibliográfica sobre o tema.

1.6- Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho de conclusão de curso são:

- 1-Descrever as matérias-primas lignocelulósicas;
- 2-Apresentar os principais métodos de pré-tratamentos das matérias-primas lignocelulósicas;
- 3-Descrever sobre a etapa da hidrólise na produção do etanol de segunda geração;
- 4-Descrever sobre o processo de fermentação do material hidrolisado.

CAPÍTULO 2

MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS

2.1-Celulose

A celulose é um homopolímero linear, formado pela união de subunidades de D-glicose, através de ligações β -1,4 glicosídicas (ZABED et al., 2016). A Figura 2.1 mostra uma parte de um polímero de celulose.

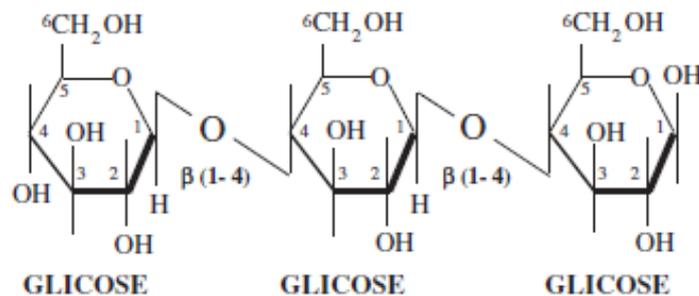


Figura 2.1-Pedaço do polímero de celulose (GOLDENBERG, p. 27, 2007; apud RAELE et al., 2014).

A hidrólise da celulose gera os monômeros de glicose, e estes são possíveis de serem fermentados pelo micro-organismo *Saccharomyces cerevisiae* (BNDES; CGEE, 2008)

2.2-Hemicelulose

Hemicelulose é uma estrutura amorfa, formada por heteropolímeros tais como hexoses (D-glicose, D-galactose e D-manose), pentoses (D-xilose e L-arabinose) e ácidos urônicos (D-glucurônico, D-galacturônico e metilgalacturônico) (McMILLAN, 1993; SAHA, 2003; apud LIMAYEMA; RICKE, 2012). As hemiceluloses mais abundantes são as xilanas e glucomananas, sendo as xilanas as mais abundantes (GÍRIO et al., 2010). A Figura 2.2 mostra a estrutura de uma hemicelulose.

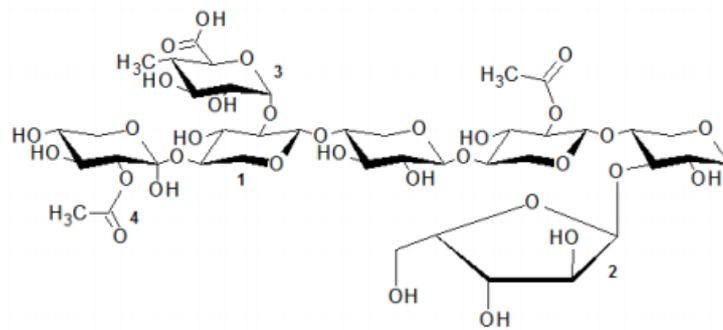


Figura 2.2-Estrutura da L-arabino-(4-O-metil-D-glucurono)-D-xilana: 1-Xilopiranoose; 2-L-arabinofuranose; 3-ácido 4-O-metil-glucurônico; 4-grupo acetil (adaptado de BRIENZO, 2010).

A hidrólise da hemicelulose é mais fácil de ser realizada se comparada com a hidrólise da celulose. No entanto, a fermentação de pentoses, que vêm da hemicelulose, é menos desenvolvida do que a fermentação de hexoses, advindas da celulose (BNDES; CGEE, 2008).

2.3-Lignina

Lignina são heteropolímeros aromáticos complexos, derivados de três principais monômeros: o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (FREUDENBERG; NEISH, 1968; apud BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003), que produzem, respectivamente, o *p*-hidroxifenil (H), o guaiacil (G) e o siringil (S), que são as três principais unidades aromáticas presentes na lignina, sendo que a quantidade de cada uma varia de acordo com o vegetal (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003). A Figura 2.3 mostra os três precursores das unidades de lignina.

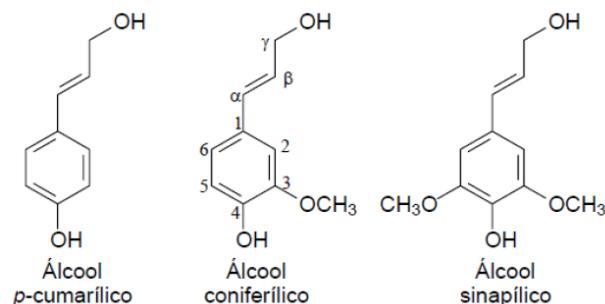


Figura 2.3-Principais precursores da lignina (LINO, 2015).

A lignina é responsável pela união das células vegetais (BNDES; CGEE, 2008) e proporciona proteção mecânica, química e biológica aos vegetais. Sendo assim, é necessário que o material lignocelulósico sofra tratamento, permitindo que a lignina seja separada e que seja possível realizar a hidrólise da celulose e da hemicelulose (YAMAN, 2004; YU; LOU; WU, 2008; apud FILHO 2013).

A lignina não apresenta açúcar simples em sua composição, dessa forma, ela não é de interesse para a realização da fermentação alcoólica. No entanto, é uma boa alternativa para ser usada como fonte de energia (BNDES; CGEE, 2008), devido ao seu alto poder calorífico, além de poder ser transformada em produtos com valor agregado. A empresa Borregaard, instalada na Noruega, possui um aparato tecnológico que é capaz de extrair e desenvolver produtos à base de lignina (COLLARES; PAULA, 2015). A Figura 2.4 mostra a estrutura da lignina da palha de trigo.

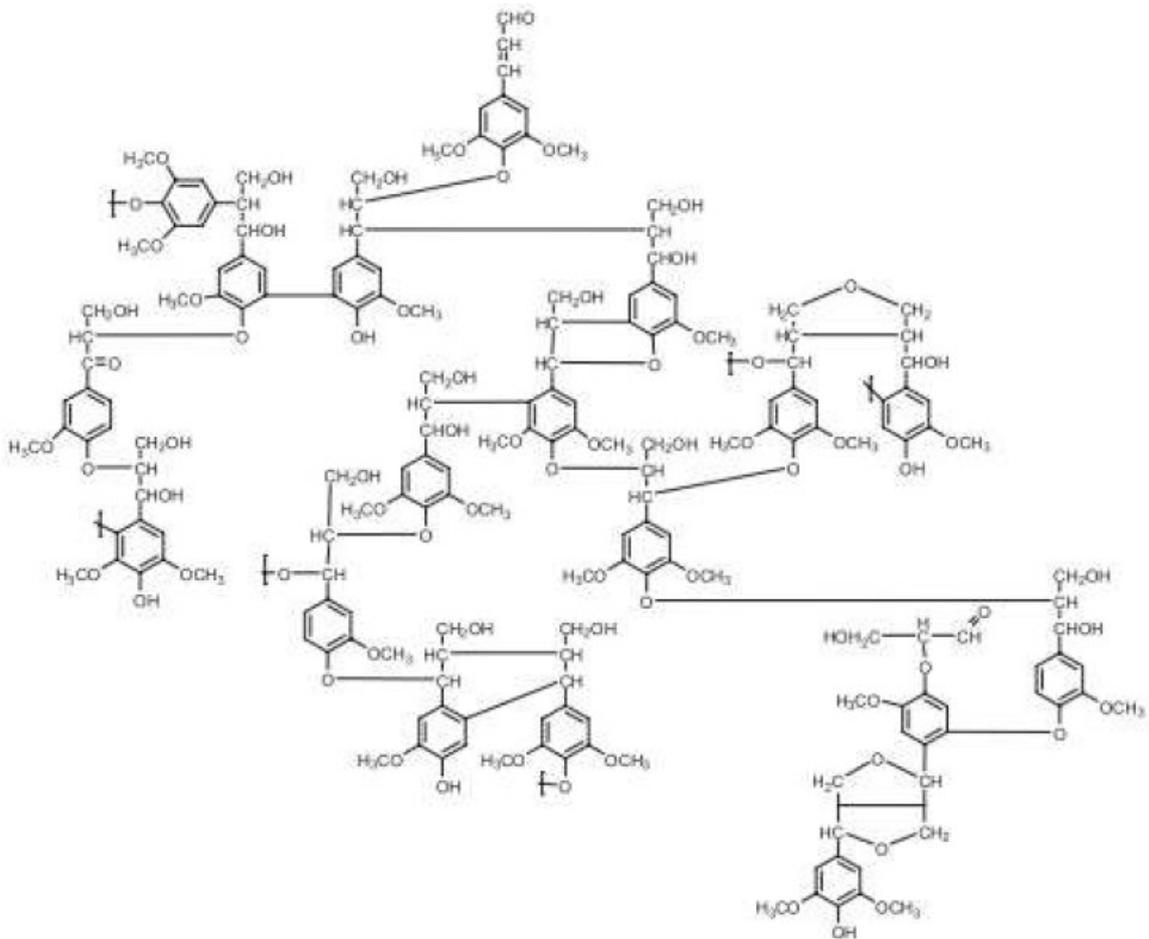


Figura 2.4-Representação esquemática da estrutura química da lignina de folhosas (NIMZ, 1981; apud LINO, 2015).

CAPÍTULO 3

PRÉ-TRATAMENTOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS

A etapa de pré-tratamento tem como objetivo, através de alterações das estruturas macroscópicas, submicroscópicas e microscópicas da biomassa, remover o complexo de lignina-celulose-hemicelulose, tornando mais fácil o acesso de enzimas hidrolíticas que convertem celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis (ZABED et al., 2016).

O pré-tratamento, além de ser vantajoso economicamente, deve evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de inibidores dos processos subsequentes de hidrólise e fermentação (SUN; CHENG, 2002).

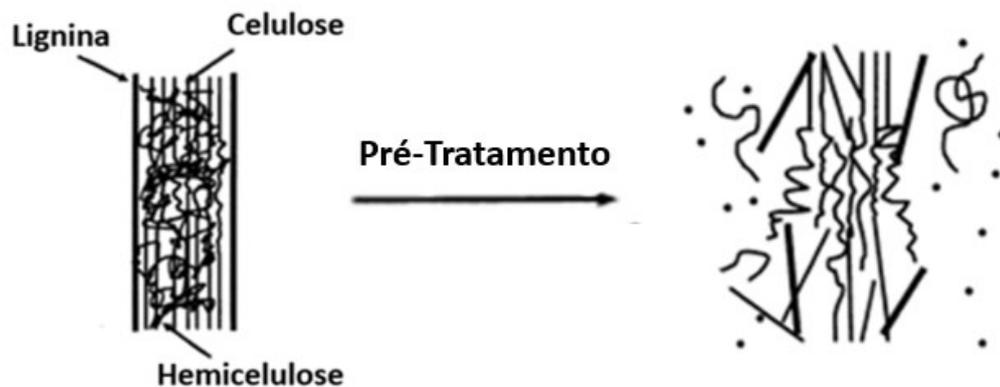


Figura 3.1-Esquema representativo do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (adaptado de MOSIER et al., 2005).

A formação de inibidores ocorre a partir da degradação da hemicelulose, da celulose ou da lignina, provocando o surgimento de ácidos fracos, derivados de furano e compostos fenólicos, os quais poderão prejudicar a produção de etanol (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000). A Figura 3.2 a seguir representa a formação de inibidores a partir da degradação dos açúcares dos componentes da biomassa.

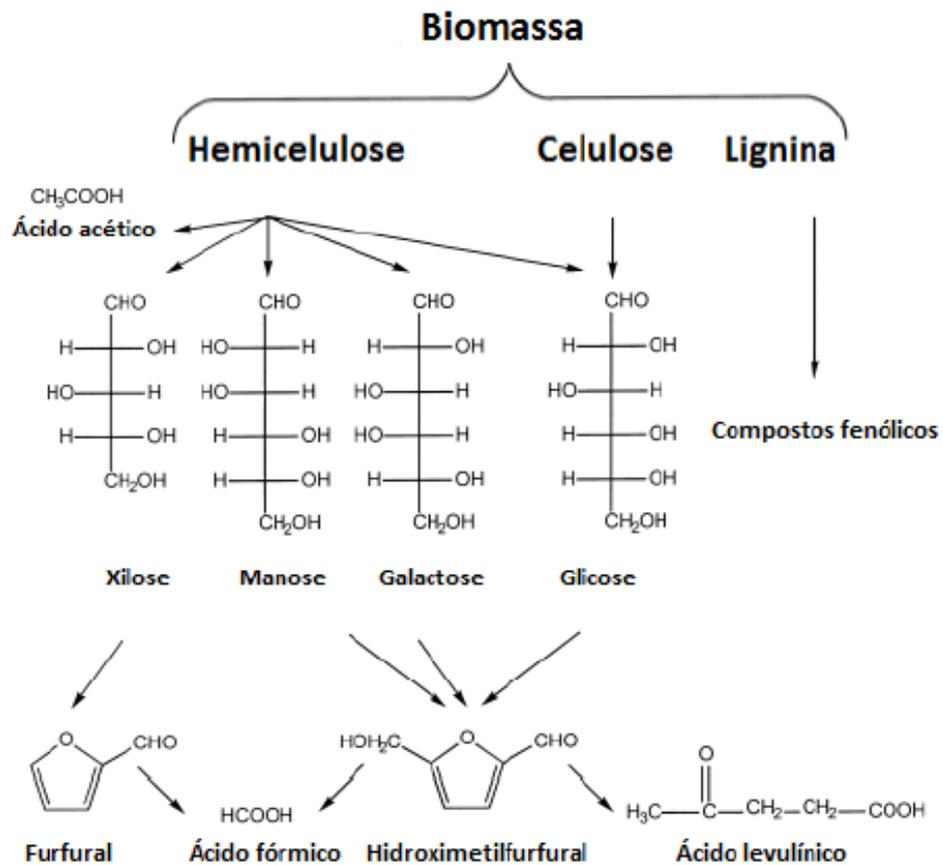


Figura 3.2-Produção de elementos inibidores (adaptado de PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000).

Os métodos de pré-tratamento já propostos e desenvolvidos podem ser classificados em: físicos, químicos, físico-químicos e biológicos.

3.1-Pré-Tratamentos Físicos

Os pré-tratamentos físicos são aqueles que atuam na biomassa lignocelulósica aumentando sua área superficial acessível e tamanho dos poros, e diminuindo o grau de polimerização da celulose e sua cristalinidade (AZUMA et al., 1985; KOULLAS et al., 1992; RAMOS; NAZHAD; SADDLER, 1993; apud SZCZODRAK; FIEDUREK, 1996). A energia necessária para o pré-tratamento físico depende do tamanho final das partículas e da diminuição da cristalinidade do material lignocelulósico (ZABED et al., 2016). Exemplos de pré-tratamentos físicos são os de fragmentação mecânica, pirólise e irradiação.

3.1.1-Fragmentação mecânica

A partir da fragmentação mecânica, o tamanho da biomassa lignocelulósica é diminuído e isso pode ser feito por uma combinação de lascagem, trituração e moagem. O tamanho dos materiais são, normalmente, de 10 a 30 mm após o lascamento e de 0,2 a 2 mm após a moagem ou trituração (SUN; CHENG, 2002). Exemplos desse tipo de processo geralmente feitos são a moagem úmida, moagem a seco, moagem vibratória e moagem por compressão (SARKAR et al., 2012).

3.1.2-Pirólise

Pirólise consiste em um pré-tratamento em que os materiais são tratados a uma temperatura superior a 300 °C, através do qual a celulose se decompõe rapidamente e produz produtos gasosos e carvão residual (KILZER; BROIDO, 1965; SHAFIZADEH; BRADBURY, 1979; apud SUN; CHENG, 2002). O carvão residual é, em seguida, tratado por lixiviação com água ou com ácido suave. A glicose é o principal componente do lixiviado da água, que contém suficiente fonte de carbono para o crescimento microbiano a fim de produzir bioetanol (SARKAR et al., 2012).

3.1.3- Irradiação

Consiste no tratamento da biomassa com radiação de alta energia, incluindo raios gamma, ultra-som, feixe de elétrons, campo elétrico pulsado, UV e micro-ondas. Esse processo permite o aumento da área superficial, a redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose, a hidrólise da hemicelulose e a despolimerização parcial da lignina. Entretanto, é um processo muito caro (ZHENG; PAN; ZHANG, 2009).

3.2-Pré-Tratamentos Físico-Químicos

Pré-tratamentos físico-químicos são aqueles que atuam tanto quimicamente como fisicamente na transformação do material lignocelulósico. Exemplos desse método são: pré-tratamento líquido com água quente (*LHW-Liquid Hot Water*), explosão a vapor (ou auto-hidrólise) e a explosão da fibra com amônia (*AFEX-Ammonia fiber explosion*).

3.2.1-Pré-tratamento com água quente (*LHW-Liquid Hot Water*)

O pré-tratamento LHW baseia-se na remoção da fração de hemicelulose, através da adição de água a alta temperatura e a alta pressão, para que a água fique no estado líquido, na biomassa lignocelulósica. A altas temperaturas, ácidos orgânicos como o ácido acético, são liberados da estrutura da biomassa e atuam como catalisadores na hidrólise da hemicelulose. A água pressurizada penetra na matriz lignocelulósica e a desintegra, solubilizando uma porção significativa da hemicelulose devido à acidez da água a altas temperaturas (MOSIER et al., 2005). Finalizado o tratamento, é formada uma corrente sólida rica em celulose e lignina e outra líquida, rica em açúcares da hemicelulose (SILVA et al., 2013).

As vantagens desse processo são a não necessidade de trabalhar com reatores resistentes à corrosão, e de neutralizar a biomassa resultante do pré-tratamento, uma vez que não é utilizado reagentes químicos ou catalisadores (SILVA et al., 2013). A principal vantagem é a pouca ou nenhuma produção de inibidores. Devido à injeção de água, ocorre uma significativa solubilização da hemicelulose resultante desse processo, diminuindo a probabilidade de degradação dos açúcares obtidos e a formação de inibidores (LASER et al., 2002; DRABER, 2013; apud AGUIAR, 2017). A desvantagem desse processo é que ele utiliza grandes quantidades de água (MORO, 2015).

3.2.2- Explosão a vapor

A explosão a vapor é um método em que, vapor de água penetra no material lignocelulósico e condensa, passando a ser líquido dentro das fibras, em equilíbrio com vapor a alta temperatura e pressão (MASON, 1926; BABCOCK, 1932; apud SAAD, 2010). Isso ocorre em um reator à pressão e temperatura geralmente próximas de 200 °C e 3 MPa. Essa condição é mantida por um tempo, até que ocorre uma descompressão, reduzindo o valor da pressão até atingir a atmosférica (SUN; CHENG, 2002). Para que essa descompressão ocorra,

é feita uma rápida abertura da válvula do reator, proporcionando que o conteúdo seja liberado para um tanque aberto, à pressão atmosférica (MASON, 1926; BABCOCK, 1932; ALLEN et al., 2001; apud SAAD, 2010). Como consequência da descompressão, a água que estava em equilíbrio com o vapor a alta pressão evapora rapidamente, provocando uma explosão no interior das fibras do material lignocelulósico (MASON, 1926; BABCOCK, 1932; apud SAAD, 2010). Sendo assim, a lignina e a hemicelulose se degradam, facilitando o acesso à celulose (SUN; CHENG, 2002). Após o processo de explosão a vapor, também chamado de auto-hidrólise, uma vez que esse tratamento é capaz de provocar a hidrólise da hemicelulose e produzir açúcares, é formada uma fração sólida rica em celulose e lignina e uma líquida rica em açúcares da hemicelulose (MORO, 2015).

As vantagens desse processo são a não necessidade de moer previamente a biomassa e bons rendimentos de açúcares (SILVA et al., 2013), há também a não necessidade de gastar com tratamento de efluentes e o baixo consumo de energia (BALAT et al., 2008). Esse tratamento tem como desvantagem a produção de inibidores da fermentação (ALVIRA et al., 2010 apud MORO, 2015).

No tratamento a vapor há a possibilidade de se utilizar uma maior carga de biomassa no reator se comparado com o tratamento LHW, entretanto, a partir do pré-tratamento LHW, obtém-se uma maior remoção de hemicelulose e uma menor quantidade de inibidores (SILVA et al., 2013).

3.2.3- Explosão da fibra com amônia (AFEX- *Ammonia Fiber Explosion*)

No método de explosão da fibra com amônia (AFEX), semelhante ao método de explosão a vapor, o material lignocelulósico entra em contato com amônia a alta pressão e a temperatura moderada, com a pressão na faixa de 1,72 até 2,06 MPa e a temperatura entre 60 e 120 °C. A biomassa fica nessas condições por volta de 30 minutos até sofrer uma rápida descompressão, permitindo com que a celulose e a hemicelulose sejam mais acessíveis aos componentes de hidrólise (MOOD et al., 2013).

As vantagens desse processo são a fácil recuperação da amônia e a celulose e a hemicelulose são bem preservadas, com pouca ou nenhuma degradação (TEYMOURI et al., 2005). A desvantagem desse método é o alto custo da amônia (HOLTZAPPLE et al., 1992; apud MOSIER et al., 2005).

3.3- Pré-Tratamentos Químicos

Os pré-tratamentos químicos são aqueles que provocam modificações estruturais e químicas na parede celular da planta, facilitando o acesso de enzimas à celulose. Os compostos que podem ser utilizados para esse fim são: ácidos, bases ou solventes orgânicos. Exemplos desse método são: pré-tratamento ácido, básico e organosolv.

3.3.1-Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido tem como objetivo promover a hidrólise da hemicelulose (SUN; CHENG, 2002). Ele pode ser feito utilizando-se ácido concentrado ou diluído. No caso do ácido concentrado pode ocorrer a formação de inibidores, corrosão e também há a necessidade de se utilizar equipamentos resistentes (SINGH; SUHAG; DHAKA, 2015). Além disso, o tratamento com ácido concentrado requer uma etapa adicional para a neutralização da biomassa e eliminação dos inibidores que forem formados (SILVA et al., 2013). Dessa forma, a utilização do ácido diluído (com concentração geralmente entre 0,1 e 2%) é mais efetiva, uma vez que proporciona uma menor degradação de açúcares e uma menor formação de inibidores. Exemplos de soluções utilizadas são as de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico (BEHERA et al., 2014).

3.3.2-Pré-tratamento básico

No pré-tratamento básico, o principal objetivo é remover a lignina, promovendo a degradação do material lignocelulósico (SUN; CHENG, 2002). Esse processo tem como vantagem o fato de necessitar de pressão e temperatura mais baixas, se comparado com outros pré-tratamentos. Como desvantagem, esse pré-tratamento necessita de um longo tempo de residência de horas ou até dias (MOSIER et al., 2005). Exemplos de bases utilizadas são: amônia, uréia, hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio, sendo este, na sua forma diluída, o mais utilizado e o mais vantajoso, uma vez que é fácil de manipular e tem baixo custo (CHANG et al., 1998 apud MORO, 2015).

3.3.3-Organosolv

O método organosolv consiste na utilização de solventes orgânicos para remover a lignina e parte da hemicelulose. Após a sua utilização, os solventes necessitam ser recuperados a fim de reduzir custos e não afetar a hidrólise e a fermentação. Dentre as vantagens desse processo, uma que se destaca é a facilidade de se recuperar a lignina pura como coproduto do processo. Como desvantagem, tem-se o baixo ponto de ebulição, volatilidade e inflamabilidade de solventes orgânicos. Exemplos de solventes utilizados são: metanol, etanol, acetona e etilenoglicol (MOOD et al., 2013).

3.4-Pré-Tratamento Biológico

Os pré-tratamentos biológicos são aqueles que utilizam micro-organismos capazes de degradar a celulose, a hemicelulose e a lignina, sendo a celulose a mais resistente ao ataque biológico (CHIARAMONTI et al., 2012). Exemplos de fungos utilizados são os de podridão marrom, branca e mole (SARKAR et al., 2012). A podridão branca e a mole atacam a celulose e a lignina, enquanto que a podridão marrom ataca principalmente a celulose. Os fungos de podridão branca são os considerados mais eficazes para o pré-tratamento biológico de materiais lignocelulósicos (FAN et al., 1987; apud SUN; CHENG, 2002).

As vantagens do pré-tratamento biológico são a baixa necessidade de energia, além da ausência de requisitos químicos e pode ser feito em condições ambientais amenas. Como desvantagem, há o fato da taxa de processo ser muito baixa (CHIARAMONTI et al., 2012), além de ter tempo de pré-tratamento maior se comparado com as demais tecnologias (ZABED et al., 2016).

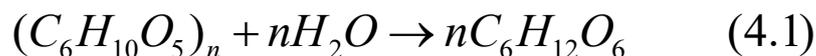
Segundo Chiaramonti et al. (2012), os açúcares de cinco e seis carbonos são obtidos da matriz lignocelulósica, com bons rendimentos, somente em diferentes condições. Sendo assim, os melhores resultados não podem ser obtidos, ao mesmo tempo, para todos os açúcares.

CAPÍTULO 4

HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A etapa da hidrólise envolve a despolimerização da celulose em moléculas de glicose, as quais serão utilizadas na fermentação e convertidas a etanol, juntamente com os açúcares liberados pela quebra da hemicelulose durante o pré-tratamento (MUPONDWA et al., 2017).

A reação de hidrólise da celulose é feita pela adição de água e pode ser representada pela equação 4.1 a seguir. Para a realização dessa reação, os principais métodos utilizados são a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática, sendo a diferença entre eles no tipo de catalisador utilizado. A hidrólise ácida, que utiliza um ácido como catalisador, pode ser feita com ácido diluído ou concentrado, já a hidrólise enzimática é feita com enzimas.



4.1-Hidrólise ácida

A hidrólise ácida consiste em expor a matéria lignocelulósica a um produto químico, em uma dada temperatura, e por um período de tempo específico, para se obter monômeros de açúcar a partir dos polímeros de celulose e hemicelulose (TAHERZADEH; KARIMI, 2007; apud BALAT, 2011).

A hidrólise ácida, feita com catalisadores ácidos, tem o ácido sulfúrico como o ácido mais utilizado. Porém, há casos onde pode ser encontrada a utilização de outros ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico, o ácido nítrico e os ácidos trifluoracéticos (TFA). Para casos com ácidos diluídos, podem ser encontrados relatos de utilização do ácido fosfórico e também de ácidos orgânicos fracos (GÍRIO et al., 2010). Problemas com a hidrólise ácida consistem no fato da necessidade de recuperação ou neutralização dos ácidos antes de efetuar-se a fermentação e também na grande quantidade de resíduos produzidos (ZABED et al., 2016).

Esse processo pode ser feito de duas maneiras, ou seja, através do tratamento com ácido diluído a alta temperatura e através do tratamento com ácido concentrado, a baixa temperatura

(BALAT, 2011). Ambos os processos de hidrólise, com ácido diluído ou com ácido concentrado, há a necessidade da remoção ou neutralização do ácido antes da fermentação, produzindo larga quantidade de resíduos (GÍRIO et al., 2010).

4.1.1-Hidrólise com ácido diluído

A hidrólise com ácido diluído requer duas etapas, sendo a primeira, normalmente, um pré-tratamento com ácido diluído e ocorre sob condições moderadas de temperatura, como por exemplo 140 a 160 °C a fim de liberar os açúcares da hemicelulose. No segundo estágio, são utilizadas temperaturas maiores, por exemplo, temperaturas entre 200 e 240 °C para converter em glicose, a celulose (NGUYEN, 1998; apud HAYES, 2009). A porção de hemicelulose da biomassa lignocelulósica é despolimerizada a temperaturas menores que a porção de celulose devido ao fato da presença de diferenças estruturais entre esses dois polímeros (LEE; LYER; TORGET, 1999; WYMAN, 1999; apud ZABED et al., 2016).

De acordo com rendimentos experimentais modernos, cada etapa dura por volta de 3 minutos e rende 89% para manose, 82% para galactose, e 50% para glicose (NGUYEN, 1998; apud HAYES, 2009). Segundo BUNGAY (1981), apud HAYES (2009), a cristalinidade da celulose é, provavelmente, o que limita o rendimento da glicose, uma vez que a taxa de hidrólise da celulose amorfa é bem maior que a da celulose cristalina. A hidrólise com ácido diluído envolve solução de H₂SO₄ de, aproximadamente, 1% em concentração (BALAT, 2011).

4.1.2-Hidrólise com ácido concentrado

A hidrólise com ácido concentrado requer, primeiramente, um estágio de pré-tratamento com um ácido (diluído ou concentrado), a fim de liberar os açúcares da hemicelulose. Em seguida, é requerida uma segunda etapa, com a adição de ácido sulfúrico concentrado (70-90%) (DiPARDO, 2000; apud HAYES, 2009). A segunda etapa tem como objetivo converter a celulose em glicose, é feita a temperaturas moderadas, e promove pouca degradação dos açúcares formados. Na realização desse processo, o ácido concentrado converte a celulose em um estado amorfo, deixando-a suscetível a sofrer hidrólise (DINUS, 2000 apud HAYES, 2009). A hidrólise com ácido concentrado produz rendimentos de açúcar próximos de 100% (YU;

LOU; WU, 2008; apud BALAT, 2011), e o procedimento dura por volta de 10 a 12 horas (HAYES, 2009).

A Tabela 4.1 a seguir faz uma comparação entre as características da hidrólise com ácido diluído e da hidrólise com ácido concentrado.

Tabela 4.1: Comparação entre hidrólise com ácido diluído e com ácido concentrado.

	Hidrólise com ácido diluído	Hidrólise com ácido concentrado	Fonte
Consumo de ácido	Menor	Maior	(GÍRIO F. M. et al., 2010).
Problemas com corrosão de equipamentos	Menor	Maior	(GÍRIO F. M. et al., 2010).
Energia necessária para a recuperação do ácido	Menor	Maior	(GÍRIO F. M. et al., 2010).
Tempo de reação	Menor	Maior	BALAT, 2007; apud ZABED et al., 2016.
Conversão	Menor	Maior	BALAT, 2007; apud ZABED et al., 2016.
Degradação dos açúcares gerados	Maior	Menor	(YU; LOU; WU, 2008; apud BALAT, 2011)
Temperatura do Processo	Alta	Moderada	ZHANG et al., 2007 apud ZABED et al., 2016

Analisando a Tabela 4.1, pode-se perceber que ambas as formas de hidrólise, com ácido diluído e ácido concentrado, têm seus prós e contras. As vantagens da utilização de ácido diluído residem no fato do baixo consumo de ácido, menos problemas com corrosão de equipamentos, menos energia necessária para a recuperação do ácido, e menor tempo de reação.

Por outro lado, as vantagens da utilização do ácido concentrado são uma maior conversão da celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis, ou seja, uma maior sacarificação, menores níveis de degradação dos açúcares gerados, e pode ser utilizada uma temperatura mais moderada, se comparada com a hidrólise com ácido diluído, reduzindo assim, os custos operacionais.

4.2-Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática é aquela feita, geralmente, com micro-organismos que secretam enzimas durante seu crescimento no meio de cultura, ou sistemas enzimáticos comercialmente disponíveis, os quais são bastante utilizados. Os principais sistemas enzimáticos utilizados na hidrólise enzimática de biomassa lignocelulósica são as celulases, hemicelulases (xilanase) e ligninases (ZABED et al., 2016).

Na produção de celulases, os micro-organismos utilizados na hidrólise enzimática incluem bactérias e fungos, que atuam sob condições aeróbicas ou anaeróbicas, mesofílicas ou termofílicas. Entre as bactérias, há aquelas dos gêneros *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbiospora* e *Streptomyces*, que podem produzir celulases (BISARIA, 1991; apud SUN; CHENG, 2002). Já entre os fungos, encontram-se os *Sclerotium rolfsii*, *P. chrysosporium* e espécies de *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Schizophyllum* e *Penicillium*, que são usados para produzir celulases (MANI; TABIL; OPOKU, 2002; apud BALAT, 2011).

Na degradação da hemicelulose, esta requer múltiplas enzimas, pois é quimicamente bastante complexa, diferente da celulose. As enzimas degradadoras são produzidas por vários fungos e bactérias, como *Trichoderma spp.* (WONG; SADDLER, 1992; HALTRICH et al., 1996; apud BALAT, 2011), *Penicillium spp.* (FILHO et al., 1991; JORGENSEN et al., 2003; apud BALAT, 2011), *Talaromyces spp.* (FILHO et al., 1991; TUOHY et al., 1993; apud BALAT, 2011), *Aspergillus spp.* (DOS REIS; COSTA; PERALTA, 2003; apud BALAT, 2011) e *Bacillus spp.* (VIRUPAKSHI et al., 2005; apud BALAT, 2011).

A Figura 4.1 exemplifica as enzimas envolvidas no processo de hidrólise enzimática.

celobiose. Finalmente, β -glucosidase hidrolisa a celobiose, fornecendo glicose como produto final (TAHA et al., 2016).

As hemiceluloses, para sua degradação, requerem sistemas de enzimas mais específicos, por exemplo, endo-1,4- β -xilanaase ou endoxilanaase (E.C.3.2.1.8), xilano 1,4- β -xilano esterases, esterases ferúlicas e p-cumáricas, α -1-arabinofuranosidasas, α -glucuronidase (E.C.3.2.1.139), α -arabinofuranosidase (E.C.3.2.1.55), acetilxilano esterase (E.C.3.1.1.72) e α -4-O-metil glucuronosidasas xilosidase (E.C.3.2.1.37) são necessários, em proporções específicas para a completa hidrólise da hemicelulose (SAHA, 2003; SANCHEZ, 2009; JUTURU; WU, 2012; apud TAHA et al., 2016).

Em relação à lignina, devido a sua complexidade estrutural, enzimas oxidantes são necessárias que atuam juntamente com as enzimas hidrolíticas a fim de quebrar a barreira física ao redor dos polissacarídeos do complexo lignocelulósico. As principais enzimas que atuam na biodegradação da lignina são as peroxidases de lignina, peroxidases de manganês e as lacases (PÉREZ, et al., 2002; apud TAHA et al., 2016).

As vantagens da hidrólise enzimática são a especificidade da enzima para o substrato, o que torna esse processo o mais efetivo e promissor, pode ser realizado a baixas temperaturas e gera uma quantidade mínima de inibidores (ZABED et al., 2016). Além disso, a hidrólise enzimática gera altos rendimentos (75-85%), com possibilidades de melhorias a serem projetadas (85-95%) (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAAIJ, 2005). Os custos com utilidades são baixos, uma vez que a hidrólise enzimática é geralmente feita em condições amenas (pH 4,8 e temperatura de 45 a 50 °C) e não há o problema de corrosão (DUFF; MURRAY, 1996; apud SUN; CHENG, 2002).

Como desvantagem desse processo, há o fato de esse ser um processo muito lento, devido a parâmetros estruturais do substrato, como a cristalinidade da celulose, a área de superfície e o conteúdo de lignina e hemicelulose (MANSFIELD et al., 1999 apud PAN; GILKES; SADDLER, 2006).

CAPÍTULO 5

FERMENTAÇÃO

A fermentação é a etapa que ocorre após à hidrólise do material lignocelulósico e pela qual passam os açúcares simples produzidos na quebra da celulose e hemicelulose, sendo convertidos, por micro-organismos, em etanol.

5.1-Micro-organismos

Existem vários micro-organismos capazes de fermentar os carboidratos em etanol em condições sem oxigênio, entre eles bactérias, leveduras ou fungos, a fim de obter energia (LYND, 1996). Os micro-organismos capazes de realizar a fermentação do bioetanol podem ser descritos em termos de parâmetros como faixa de temperatura, faixa de pH, tolerância ao álcool, taxa de crescimento, produtividade, tolerância osmótica, especificidade, rendimento, estabilidade genética e tolerância a inibidores, além de outros requisitos como compatibilidade com produtos, processos e equipamentos existentes (DIEN; COTTA; JEFFRIES, 2003; apud BALAT, 2011).

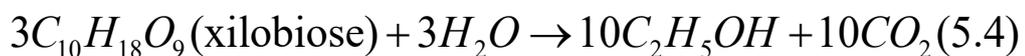
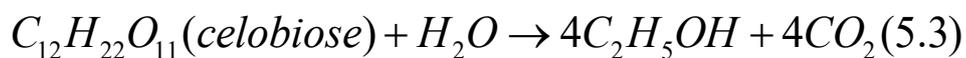
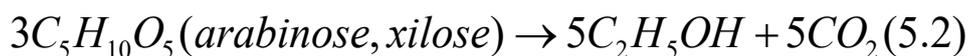
Entre os micro-organismos capazes de fermentar a glicose em etanol há a *Saccharomyces cerevisiae* e a *Zymomonas mobilis*, os quais não fermentam a xilose (KESHWANI; CHENG, 2009). O micro-organismo mais utilizado para fermentação e obtenção do etanol industrialmente é a *S. cerevisiae* (OLSSON; HAHN-HÄGERDAL, 1993; apud GALBE; ZACCHI, 2002). Esse micro-organismo fermenta hexoses, mas dificilmente xylose, uma vez que a *S. cerevisiae* não possui enzimas que convertem a xilose em xilulose. Em contrapartida, a *S. cerevisiae* pode fermentar a xilulose (TIAN, et al., 2008). Leveduras como *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* e *Candida parapsilosis* são capazes de fermentar a xilose por meio da ação de xilose redutase (XR), para converter xilose em xilitol e por meio da ação de xilitol desidrogenase (XDH), para converter xilitol em xilulose. Sendo assim, a obtenção do bioetanol através da fermentação de xilose, pode ser realizada por *S. cerevisiae*

recombinante, portadora de XR e XDH da *P. stipitis* e xilulocinase (XK) da *S. cerevisiae* (KATAHIRA, et al., 2006; apud BALAT, 2011).

Entre os micro-organismos capazes de fermentar as pentoses tem-se a *E. coli*, a qual apresenta várias vantagens, como uma capacidade de fermentar uma ampla gama de açúcares, entre eles D-xilose e L-arabinose; é de manipulação genética simples e tem utilização industrial prévia, como na produção de proteínas recombinantes. Entretanto, possui desvantagens como o estreito e neutro intervalo de pH (6-8), o que faz com que a fermentação seja suscetível a contaminações; apresenta baixa tolerância a inibidores derivados da biomassa lignocelulósica; baixa tolerância ao etanol e formação de produtos mistos (etanol, ácido acético, ácido láctico e outros), reduzindo a produção de etanol (DIEN et al., 2003; apud GÍRIO et al., 2010).

5.2-Equações de fermentação

No processo de fermentação a conversão de pentoses, hexoses e dissacarídeos derivados da celulose e hemicelulose, ocorre com base nas seguintes equações descritas por TRAN, YET-POLE e LIN, 2013.



5.3-Técnicas de fermentação

O processo de fermentação pode ser feito a partir das técnicas de fermentação submersa ou em estado sólido. Na fermentação submersa, água é misturada a uma quantidade de sólido pré-definido, produzindo uma mistura de fermentação. Já na fermentação em estado sólido, ocorre a bioconversão da biomassa lignocelulósica em seu estado natural, considerando que o

material é umidificado, na superfície, com uma fina camada de água. (REID, 1989 apud ZABED et al., 2016).

Dentre as duas maneiras de realizar a fermentação, em estado sólido apresenta vantagens em relação à submersa. Entre as vantagens, pode-se citar: volume menor do fermentador, uma vez que não há excesso de água no seu interior; custos de energia de esterilização mais baixos, porque menos água precisa ser aquecida; fácil aeração, devido ao fato do ar poder circular entre as partículas do substrato livremente, além do filme líquido cobrindo o substrato ter uma área superficial grande comparada ao seu volume; custos de capital e operação para agitação e tratamento de efluente são reduzidos ou eliminados; possibilidade de recuperar e secar os produtos a custos mais baixos; muitos dos fungos que degradam a lignina crescem e se desempenham melhor em condições de fermentação em estado sólido do que em condições submersas; para muitas bactérias é um ambiente menos favorável a fermentação em estado sólido, diminuindo assim o risco de contaminação (LEE, 1997). Por outro lado, atualmente, a produção comercial de etanol através da exploração da fermentação em estado sólido, a partir de biomassa lignocelulósica, ainda precisa superar limitações tecno-econômicas, resultando em uma prática mais comum da fermentação submersa em instalações de produção de etanol (ZABED et al., 2016).

5.4-Tipos de reatores para a realização da fermentação

Em relação aos tipos de reatores, a fermentação pode ser feita em processo batelada, batelada alimentada ou de forma contínua. As propriedades cinéticas dos micro-organismos, o tipo do hidrolisado lignocelulósico e aspectos econômicos do processo definirão a escolha mais adequada (CHANDEL et al., 2007).

5.4.1-Processo batelada

Cultura em batelada pode ser considerada como um sistema de cultura fechado, contendo, inicialmente, uma quantidade limitada de nutrientes, inoculada com micro-organismos para permitir a fermentação. Durante a fermentação nada é adicionado, com

exceção de antiespumante, ácido ou base para controlar o pH e oxigênio (para fermentação aeróbica). O método batelada tem baixo risco de contaminação, uma vez que é fácil o processo de esterilização, e é mais utilizado em laboratórios, indústrias alimentícias e farmacêuticas (STANBURY; WHITAKER; HALL, 2000; apud ABTAHI, 2008).

5.4.2-Processo batelada alimentada

No processo batelada alimentada, os elementos essenciais da solução de nutrientes são adicionados em quantidades pequenas no início do processo e continuam a serem adicionados em doses pequenas durante a fermentação (ABTAHI, 2008). A utilização desse processo pode ser feita na produção de enzimas, vitaminas, aminoácidos, antibióticos, hormônios de crescimento (McNEIL; HARVEY, 1990; apud ABTAHI, 2008) e de etanol. Quanto as vantagens desse processo, em comparação com o batelada, pode-se citar um maior acúmulo do produto em concentração mais alta, aumento da concentração celular máxima viável e prolongamento de sua vida útil (FRISON; MEMMERT, 2002; apud BALAT, 2011).

5.4.3-Processo contínuo

Na fermentação em processo contínuo, a alimentação é continuamente bombeada, contendo o substrato, meio de cultura e outros nutrientes, em um recipiente agitado onde estão ativos os micro-organismos (MAIORELLA; WILKE; BLANCH, 1981; apud ÇAYLAK; SUKAN, 1996). A fermentação em processo contínuo, em comparação com o processo batelada, tem como vantagem uma maior produtividade e em baixas taxas de diluição é quando oferece as mais altas produtividades. Além disso, a operação contínua oferece facilidade de controle e menos trabalho de operação. Esse processo também elimina o tempo improdutivo relacionado com limpeza, recarga, ajuste do meio e esterilização. Como desvantagem, há o fato de a contaminação ser mais séria nesse processo, em comparação com o batelada, uma vez que o processo deve ser parado, todos os equipamentos devem ser limpos, e a operação iniciada novamente (CHANDEL et al., 2007).

5.5-Integração das etapas de processo

A geração de etanol a partir de biomassa lignocelulósica é promissora, mas ainda há desafios técnicos e econômicos a serem superados. O fato da necessidade de diferentes etapas, como o pré-tratamento, hidrólise e fermentação, torna o processo mais complicado e não competitivo economicamente. Fazer a integração de etapas de processamento, em diferentes configurações, é uma alternativa estudada nos últimos anos a fim de reduzir etapas, investimento de capital, bem como consumo de energia e tempo de processo (ZABED et al., 2016).

Durante a conversão da biomassa lignocelulósica em combustível, em processos com hidrólise enzimática, quatro eventos biologicamente mediados ocorrem: produção de celulase, hidrólise da celulose e (caso estiverem presentes) de outros polissacarídeos insolúveis, fermentação de produtos da hidrólise da celulose solúvel e fermentação de produtos da hidrólise da hemicelulose solúvel. Baseando-se no grau em que esses eventos são consolidados, configurações alternativas podem ser propostas. A Figura 5.1 a seguir mostra diferentes possibilidades de configurações já estudadas (LYND et al., 2002).

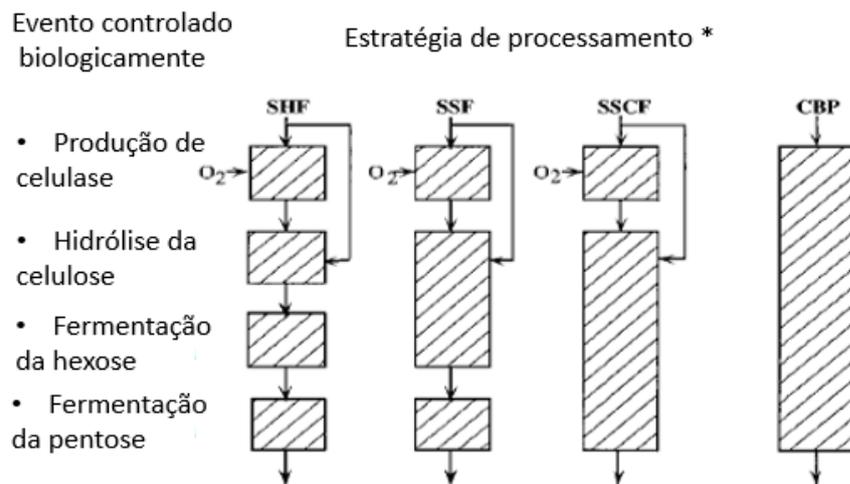


Figura 5.1-Integração de etapas de processamento do etanol lignocelulósico, utilizando hidrólise enzimática (adaptado de LYND et al., 2002).

Como pode ser visto na Figura 5.1, há a possibilidade de se realizar a hidrólise e a fermentação separadamente (separate hydrolysis and fermentation - SHF). Esse processo é

caracterizado pelas quatro etapas de processo (produção de celulase, hidrólise da celulose, fermentação de hexoses e fermentação de pentoses) feitas separadamente, e com até quatro diferentes biocatalisadores. Outra configuração seria a sacarificação e a fermentação simultâneas (simultaneous saccharification and fermentation – SSF), caracterizada pela hidrólise da celulose e fermentação de produtos da hidrólise da celulose em uma única etapa, com a produção de celulase a fermentação de produtos da hidrólise da hemicelulose em etapas distintas. Também pode existir a sacarificação e cofermentação simultâneas (Simultaneous saccharification and cofermentation – SSCF), caracterizada por duas etapas, sendo a primeira a produção de celulase, e a segunda etapa envolve a hidrólise da celulose, e fermentação de produtos da hidrólise da celulose e hemicelulose feitos simultaneamente. Além desses processos, há a possibilidade de se realizar o bioprocessamento consolidado (consolidated bioprocessing – CBP), também conhecido por conversão microbiana direta (direct microbial conversion - DMC), processo essa caracterizado por todas as etapas feitas simultaneamente (LYND et al., 2002).

A vantagem do processo SHF é a possibilidade de realizar cada etapa sob condições ótimas, por exemplo, a hidrólise enzimática a 40-50 °C e fermentação a cerca de 30 °C. A principal desvantagem é que os açúcares liberados inibem as enzimas durante a hidrólise (TENGBORG; GALBE; ZACCHI, 2001).

Em relação ao processo SSF, as vantagens são o aumento da taxa de hidrólise pela conversão de açúcares que inibem a atividade da celulase, menor necessidade de enzima, maior rendimento do produto, requisitos mais baixos para condições estéreis, uma vez que a glicose é removida imediatamente e o etanol é produzido, menor tempo de processo e menos volume de reator necessário. Como principais desvantagens, há o fato de que há diferentes temperaturas ótimas para hidrólise e fermentação, e o etanol formado também pode exibir inibição da atividade da celulase (SUN; CHENG, 2002).

Quanto ao processo SSCF, esse seria realizado por micro-organismos geneticamente modificados, que fermentam xilose e glicose no mesmo caldo que a hidrólise enzimática de celulose e hemicelulose (MOSIER et al., 2005). Como vantagem desse processo, temos o menor número de reatores envolvidos, uma vez que a hidrólise da celulose, fermentação de hexoses e de pentoses são feitas em um reator, além de menos problemas com inibição enzimática, pois a presença de glicose e xilose inibe a hidrólise (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAAIJ, 2005). Como desvantagem, há o fato da necessidade de aplicar engenharia genética a

fim de desenvolver um micro-organismo capaz de fermentar os açúcares vindos de hexoses e de pentoses (NUNES, et al., 2013).

Por fim, em relação ao processo CBP, as vantagens dele são reduzir o número de reatores, além de reduzir o custo de produtos químicos (SILVERSTEIN, 2004; apud BALAT, 2011). A produção da enzima celulase contribui significativamente para o custo do processo da hidrólise enzimática, e na configuração CBP, uma etapa reservada para a produção da enzima celulase não é necessária. Em contrapartida, há a desvantagem de que não existe um organismo robusto disponível, capaz de produzir celulases ou outras enzimas, além de etanol, com rendimento alto, levando o processo CBP não ser considerado a principal alternativa de processo de produção de etanol lignocelulósico (CHANDEL et al., 2007).

O sucesso da fermentação, na produção de etanol, varia de acordo com vários fatores, como a biomassa, tipo de açúcares, concentração de açúcares nos hidrolisados resultantes do pré-tratamento e hidrólise, micro-organismos e condições de processo da fermentação. Sendo assim é difícil ter uma conclusão sobre o potencial de diferentes biomassas, classificando-as de acordo com o rendimento de etanol. Uma grande quantidade de biomassa lignocelulósica não é possível de sofrer fermentação sob as mesmas condições (ZABED et al., 2016).

Após a fermentação, o etanol é recuperado do caldo por destilação ou destilação combinada com adsorção (LADISCH; DYCK, 1979; LADISCH et al., 1984; GULATI et al., 1996; apud MOSIER et al., 2005). Como produto de fundo, a lignina residual, celulose e hemicelulose que não reagiram, cinzas, enzimas, organismos e outros componentes podem ser convertidos em vários coprodutos ou concentrados e queimados como combustível para alimentar o processo (HINMAN et al., 1992; WYMAN, 1995; WOOLEY et al., 1999; apud MOSIER et al., 2005).

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto, sabendo que, apesar de importantes para a sociedade atual, as fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis (por exemplo, o carvão, o petróleo e o gás natural), além de demorarem milhões de anos para serem produzidos, contêm uma alta quantidade de carbono, sendo utilizados para alimentar a combustão e sua queima realizada a fim de movimentar motores, gerar energia, entre outras funções; promovendo, no entanto, problemas ambientais, como o agravamento do aquecimento global, devido a níveis altos de gás carbônico na atmosfera, chuva ácida, contaminação das águas, entre outros problemas.

A fim de atender a demanda energética da sociedade, aliada ao fato da necessidade de que isso seja feito de maneira sustentável, a busca por fontes de energia renováveis tem tido força crescente atualmente, como a utilização da energia eólica, solar, hidrelétrica, carvão vegetal, biodiesel, além da utilização da energia de matéria orgânica, como a lenha, o bagaço e resíduos agrícolas. A produção de etanol, a partir de matéria orgânica lignocelulósica, entra nessa tentativa de busca por utilização de fontes de energia renováveis, além de ser um recurso renovável abundante.

A produção de etanol de segunda geração, apesar de ser uma alternativa promissora às fontes não renováveis de energia, ainda é um processo mais caro em comparação à produção de etanol de primeira geração, e não é economicamente viável atualmente, uma vez que exige uma série de etapas para atingir o produto final. A biomassa precisa passar por um pré-tratamento para a quebra da estrutura que envolve a celulose, a hemicelulose e a lignina do matéria prima, além da etapa da hidrólise da celulose, para só depois os açúcares poderem ser fermentados. Além disso, é um processo que gera coprodutos e inibidores, por isso precisa ser manipulado de maneira bastante precisa.

Em contrapartida, é esperado que, em poucos anos, o custo da produção de etanol lignocelulósico seja mais barato em comparação com o de primeira geração. Para isso, investimentos tecnológicos na cadeia produtiva do etanol terão que ser feitos, a fim de diminuir o custo da biomassa e o custo dos equipamentos industriais; além de investimentos em estudos para o aprimoramento do processo, principalmente da etapa de pré-tratamento, a qual é uma

das principais etapas do processo, e que envolve maneiras de como acessar os açúcares da celulose, a qual está protegida pela estrutura lignocelulósica.

REFERÊNCIAS

- ABTAHI, Z. Ethanol and glucose tolerance of *M.indicus* in aerobic and anaerobic conditions. Borås, University College of Borås, 2008. 40p.
- AGÊNCIA PAULISTA DE PROMOÇÃO DE INVESTIMENTOS E COMPETITIVIDADE, São Paulo. Cana-de-açúcar. São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/>>. Acesso em: 04 de novembro de 2018.
- AGUIAR, H. R. R. Produção de etanol de segunda geração. Uberlândia, UFU, 2017. 72p.
- ALISSON, E. Etanol de segunda geração poderá ser economicamente viável a partir de 2025. Disponível em: <<http://agencia.fapesp.br/etanol-de-segunda-geracao-podera-ser-economicamente-viavel-a-partir-de-2025/26272/>>. Acesso em 10 de dezembro de 2018.
- ALVES, R. E. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. São Carlos, USP, 2011. 115p.
- AMATO, M. S. Estudo compara as emissões de CO2 entre Etanol e Gasolina. 2010. Disponível em: <<http://www.usp.br/portalbiosistemas/?p=557>>. Acesso em: 04 de novembro de 2018.
- BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in Bioethanol Processing. Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, p. 551-573, 2008.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. Energy conversion and management, v. 52, p. 858-875, fev., 2011.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para desenvolvimento sustentável/organização. Rio de Janeiro, 2008. 316p.
- BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 36, p. 91–106, 2014.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. Annu. Rev. Plant Biol., v. 54, p 519-546, 2003.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção e Fornecimento de Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em: 04 de novembro de 2018.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Etanol. 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 04 de novembro de 2018.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Etanol. 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 06 de novembro de 2018.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Fontes de Energia. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia#FONTES-RENOVAVEIS>>. Acesso em: 04 de novembro de 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Resenha Energética Brasileira – Exercício de 2017. Brasília, 2018. 31p.

BRIENZO, M. Extração de hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilooligossacarídeos. Lorena, USP, 2010. 137p.

CANAONLINE. Proálcool 40 anos: primeira política pública para o álcool vem dos anos 30. 2015. Disponível em: <<http://www.canaonline.com.br/conteudo/proalcool40-anos-primeira-politica-publica-para-o-alcool-vem-dos-anos30.html#.W-DeNpNKjIU>> Acesso em: 05 de novembro de 2018.

ÇAYLAK, B.; SUKAN, F. V. Comparison of different production processes for bioethanol. Turk J. Chem, v. 22, p. 351-359, 1998.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, Brasília. Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. Brasília, 2009, 536p.

CHANDEL, A. K. et al. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. Biotechnology and Molecular Biology Review, v. 2, p. 14-32, fev., 2007.

CHIARAMONTI, D. et al. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. Biomass and Bioenergy, v. 46, p. 25-35, nov., 2012.

COLLARES, D. G.; PAULA, S. Aplicações para valorização da lignina. Agroenergia em Revista, p. 68-72, 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, Brasília. Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-açúcar. Brasília, v.5, n.1, 66p, maio 2018.

FACUNDES, B. C. Fungos filamentosos produtores de holocelulases prospectados em mata de galeria do cerrado tocantinense. Gurupi, UFT, 2014. 108p.

FILHO, R. J. T. Modelagem e simulação em plantas de etanol: uma abordagem técnico-econômica. São Carlos, UFSCAR, 2013. 92p.

GALBE, M; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. Appl. Microbiol Biotechnol, v. 59, p. 618-628, set., 2002.

GÍRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. Bioresource technology, v. 101, p. 4775-4800, jul., 2010.

HAMELINCK, C. N.; HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, v.28, p. 384-410, abr., 2005.

HAYES, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis today*, v.145, p. 138-151, jul., 2009.

KESHWANI, D.R.; CHENG, J. J. Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1515–1523, fev., 2009.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology*, v. 56, p. 1-24, jul., 1997.

LIMAYEMA, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 4, p. 449-467, ago., 2012.

LINO, A. G. Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar. Viçosa, UFV, 2015. 97p.

LYND, L. R. et al. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and molecular biology reviews*, v. 66, n. 3, p. 506-577, set., 2002.

LYND, L. R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. *Annual reviews, energy environment*, v. 21, p. 403–465, 1996.

MICHELLON, E. et al. Breve descrição do Proálcool e perspectivas futuras para o etanol produzido no Brasil. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 46, Rio Branco, 2008. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/9/574.pdf>>. Acesso em: 05 de novembro de 2008.

MOOD, S. H. et al. Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, a Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 77–93, 2013.

MORAES, M. L.; BACCHI, M. R. P. Etanol: Do início às fases atuais de produção. *Revista de política agrícola*, Ano XXIII, n. 4, p. 5-22, out./nov./dez., 2014.

MORO, M. K. Pré-tratamento da biomassa de cana-de-açúcar por extrusão com dupla-rosca. Rio de Janeiro, UFRJ, 2015. 107p.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 673–686, abr., 2005.

MUPONDWA, E. et al. Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part II: Hydrolysis and fermentation technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 79, p. 1535-1555, nov., 2017.

MUSSATTO S. I., et al. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances*, v. 28, n.6, p. 817-830, nov./dez., 2010.

NUNES, R. M. et al. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v. 14, n. 22, p. 113-238, jul./dez. 2013.

OLIVEIRA, L. M.; SERRA, J. C. V.; OLIVEIRA, K. B. M. Balanços energéticos da produção de etanol para diferentes matérias-primas. *Revista eletrônica do curso de geografia – campus Jataí-UFG, Jataí*, n.22, jan.-jun., 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/314980007_BALANCOS_ENERGETICOS_DA_PRODUCAO_DE_ETANOL_PARA_DIFERENTES_MATERIAS_PRIMAS>. Acesso em: 06 de novembro de 2018.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 25-33, 2000.

PAN, X.; GILKES, N.; SADDLER, J. N. Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. *HOLZFORSCHUNG*, v. 60, p. 398-401, jul., 2006.

PARAIZO, D. Aplicações e usos do etanol. 2012. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/aplicacoes/>>. Acesso em: 05 de novembro de 2018.

PRATI, P.; CAMARGO, G. A. Características do caldo de cana e sua influência na estabilidade da bebida. *BioEng, Campinas*, v.2, n.1, p.037-044, jan./abr., 2008.

RAELE, R. et al. Scenarios for the second generation ethanol in Brazil. *Technological Forecasting & Social Change*, v. 87, p. 205-223, set., 2014.

SAAD, M. B. W. Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Lorena, EEL-USP, 2010. 138p.

SANTIAGO, B. L. S.; RODRIGUES, F. A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. *The Journal of Engineering and Exact Sciences- JCEC*, v. 03, n. 07, p. 1011-1022, 2017.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química nova, São Paulo*, v. 35, n. 5, 2012.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, v. 37, n. 1, p. 19-27, jan., 2012.

SILVA, A. S. et al. Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production. *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass – Techniques, Applications and Commercialization*, 1 ed., chapter 3, Rijeka, Croatia, Intech, 2013.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 117, p. 624–631, 2015.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, v. 83, p.1-11, maio, 2002.

SZCZODRAK, J.; FIEDUREK, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, v. 10, n. 5/6, p. 367-375, 1996.

TAHA M. et al. Commercial feasibility of lignocellulose biodegradation: possibilities and challenges. *Current opinion in biotechnology*, v. 38, p. 190-197, abr., 2016.

TEIXEIRA, M.; GOMES, J. R. Análise: Nova política de etanol no Brasil deve elevar demanda e estimular fusões e aquisições. 2017. Disponível em: <<https://br.reuters.com/article/businessNews/idBRKBN1AR28X-OBRBS>>. Acesso em: 06 de novembro de 2018.

TENGBORG, C.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Influence of Enzyme Loading and Physical Parameters on the Enzymatic Hydrolysis of Steam-Pretreated Softwood. *Biotechnol. Prog.*, v. 17, n. 1, p. 110-117, 2001.

TEYMOURI, F. et al. Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource Technology*, v. 96, p 2014–2018, 2005.

TIAN, S. et al. Construction of a recombinant yeast strain converting xylose and glucose to ethanol. *Front. Biol.*, v. 3, p. 165-169, 2008.

TRAN, D. T.; YET-POLE, I.; LIN, C. W. Developing co-culture system of dominant cellulolytic *Bacillus* sp. THLA0409 and dominant ethanolic *Klebsiella oxytoca* THLC0409 for enhancing ethanol production from lignocellulosic materials. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, p. 762-769, 2013.

VEDANA, M. A. Uma revolução chamada RenovaBio: desafios e perspectivas para usinas, distribuidoras e governo. novaCana.com. 2017. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/politica/revolucao-chamada-renovabio-desafios-perspectivas-para-usinas-distribuidoras-governo-080517>>. Acesso em: 04 de novembro de 2018.

ZABED, H. et al. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 66, p. 751-774, dez., 2016.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *Int. J Agric. & Biol. Eng.*, v. 2, n. 3, p. 51-68, set., 2009.