



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



NICHOLAS ROCHA MELO

**ETANOL 2G: PROCESSO PRODUTIVO E SEU
CONTEXTO ATUAL NO BRASIL**

UBERLÂNDIA – MG

2020



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



NICHOLAS ROCHA MELO

ETANOL 2G: PROCESSO PRODUTIVO E CONTEXTO ATUAL NO BRASIL

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.

Orientador: Eloízio Júlio Ribeiro

UBERLÂNDIA – MG

2020

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Cacildo e à minha mãe Sônia pela educação, princípios e valores concedidos, pela confiança depositada durante toda a caminhada, e por nunca terem medido esforços para conceder o possível para o meu bem-estar. Ao meu irmão Victor, pelo companheirismo e apoio durante a graduação.

Aos meus amigos de faculdade e de Araxá e à minha companheira Débora, ao lado dos quais vivi vários momentos de alegria e que ajudaram a deixar o caminho mais leve. Com certeza levarei todos vocês comigo por onde for.

Ao meu orientador Eloízio, pelo suporte, paciência e simpatia ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Em virtude da agravamento das alterações climáticas e danos ambientais no século XXI, as fontes renováveis ganham muita força como alternativa às fontes fósseis, usadas em grande escala, o que contribui com a emissão de gases do efeito estufa à atmosfera. As fontes renováveis, cuja matriz atual no Brasil já representa cerca de 45% da geração de energia, tem como destaque os biocombustíveis. O combustível proveniente das biomassas viu sua produção ser impulsionada a partir da década de 1970, com a criação de programas estratégicos e a construção de um ambiente favorável, fomentado pelo governo. Neste contexto, surge o bioetanol, produzido a partir do caldo concentrado da cana-de-açúcar e com tecnologias de processamento já bem maduras. Diferentemente, o etanol de segunda geração explora o bagaço e a palha da cana, que normalmente são queimados para a cogeração de energia, mas que recentemente vem despertando o interesse no setor sucroalcooleiro, já que juntos detêm dois terços do potencial energético da planta. No entanto, o produto apresenta tecnologias de produção ainda em desenvolvimento, sob uma ótica de escala comercial. Isso ocorre devido aos obstáculos apresentados pelas etapas de pré-tratamento e hidrólise do material lignocelulósico, no sentido de expor a celulose ao ataque do complexo enzimático. Inúmeras rotas de processamento são desenvolvidas, tendo esse como o principal desafio para a consolidação do etanol 2G no mercado. Por meio de uma revisão bibliográfica, este trabalho objetiva discorrer sobre as etapas do processo produtivo do etanol lignocelulósico, com suas vantagens, desvantagens e desafios. Cabe salientar que além dos percalços científicos, sua produção gera também discussão social, devido a existência de uma competição com a produção de alimento, com a demanda de extensas terras agricultáveis.

Palavras-chave: Matriz energética, etanol lignocelulósico, rotas de produção.

ABSTRACT

Due to the worsening of climate change and environmental damage in the 21st century, renewable sources are gaining a lot of strength as an alternative to fossil sources, used on a large scale, which contributes to the emission of greenhouse gases into the atmosphere. Renewable sources, whose current matrix in Brazil already represents about 45% of energy generation, are highlighted by biofuels. The fuel from biomass saw its production be boosted from the 1970s onwards, with the creation of strategic programs and the construction of a favorable environment, fostered by the government. In this context, bioethanol appears, produced from the concentrated sugarcane juice and with already mature processing technologies. In contrast, second generation ethanol exploits sugarcane bagasse and straw, which are normally burned for energy cogeneration, but which has recently been attracting interest in the sugar and alcohol sector, since together they hold two thirds of the plant's energy potential. However, the product presents production technologies that are still under development, from a commercial scale perspective. This is due to the obstacles presented by the pre-treatment and hydrolysis steps of the lignocellulosic material, in the sense of exposing cellulose to attack by the enzyme complex. Countless processing routes are developed, having this as the main challenge for the consolidation of 2G ethanol in the market. Through a bibliographic review, this paper aims to discuss the stages of the lignocellulosic ethanol production process, with its advantages, disadvantages and challenges. It should be noted that, in addition to scientific obstacles, their production also generates social discussion, due to the existence of a competition with food production, with the demand for extensive arable land.

Keywords: Energy matrix, lignocellulosic ethanol, production routes.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1: Matriz energética mundial em 2018.....	2
Figura 2: Matriz energética brasileira em 2018	2
Figura 3: Participação de fontes renováveis	4
Figura 4: Custos de produção das 6 plantas pelo mundo.....	15
Figura 5: Esquema representativo de produção do 2G	20
Figura 6: Esquema de integração 1G e 2G	21
Figura 7: Arranjo do material lignocelulósico	23
Figura 8: Estrutura da celulose	24
Figura 9: Estrutura da hemicelulose	24
Figura 10: Estruturas dos álcoois formadores da lignina.....	25
Figura 11: Estrutura da lignina	26
Figura 12: Estrutura da lignocelulose antes e depois do pré-tratamento	27
Figura 13: Fermentação alcóolica.....	35
Figura 14: Comportamento em estágios das 4 tecnologias	39
Tabela 1: Oferta Interna de Energia (OIE)	3
Tabela 2: Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE)	4
Tabela 3: Composição química de algumas biomassas	22
Tabela 4: Comparação entre hidrólise ácida e enzimática.....	34
Tabela 5: comparativo entre fermentações de 1ª e 2ª gerações	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	6
3	METODOLOGIA	7
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
4.1	Biocombustíveis.....	8
4.1.1	Biometano	9
4.1.2	Biodiesel.....	9
4.1.3	Biocombustível de Aviação	10
4.2	Programas e iniciativas estratégicas	11
4.2.1	RenovaBio.....	11
4.2.2	Proálcool	12
4.2.3	CTBE	13
4.2.4	Usinas produtoras e seus custos	13
4.3	Bioetanol.....	15
4.3.1	Etanol de Primeira Geração	17
4.3.2	Etanol de Segunda Geração	19
4.4	Material lignocelulósico	21
4.4.1	Celulose.....	23
4.4.2	Hemicelulose.....	24
4.4.3	Lignina	25
4.5	Pré-tratamento.....	26
4.5.1	Pré-tratamento físico	28
4.5.2	Pré-tratamento químico.....	29
4.5.3	Pré-tratamento biológico.....	30
4.6	Hidrólise.....	31
4.6.1	Hidrólise enzimática	31

4.6.2	Hidrólise ácida	33
4.7	Fermentação dos hidrolisados lignocelulósicos.....	35
4.7.1	Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF).....	36
4.7.2	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).....	37
4.7.3	Sacarificação e cofermentação simultâneas (SSCF)	38
4.7.4	Bioprocesso consolidado (CBP)	38
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

As preocupações com o meio ambiente claramente agravaram-se na década atual. O aquecimento global e as mudanças climáticas definitivamente entraram na pauta do desenvolvimento e as emissões de gases de efeito estufa (GEE), apontadas como as grandes responsáveis por essa nova configuração, têm sido alvo de políticas ambientais mais robustas e impositivas em diversos países (NYKO; GARCIA, 2010).

Visando à minimização dos impactos ambientais ocasionados pelos combustíveis de origem fóssil, os biocombustíveis apresentam duas importantes vantagens: sua aplicação permite reduzir as emissões de gás carbônico para a atmosfera, contribuindo diretamente para o não agravamento do efeito estufa, e são tidos como ecologicamente favoráveis, uma vez que liberam 50% menos material particulado e 98% menos enxofre, além de serem biodegradáveis e não tóxicos (NUNES et al., 2013).

A demanda por biocombustíveis tem crescido bastante em face da percepção do risco de catástrofes climáticas provocadas pelo aquecimento global. Tal aumento se manifesta, principalmente, pela introdução e incremento nas metas de utilização de combustíveis de origem orgânica em vários países (ROSA; GARCIA, 2009).

O etanol pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas (CINELLI, 2012):

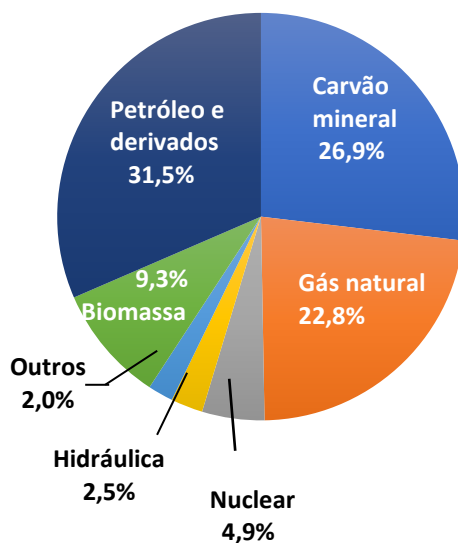
- Matérias-primas sacaríneas: materiais contendo sacarose e açúcares capazes de ser diretamente consumidos, presentes na cana-de-açúcar, beterraba, melão e frutas;
- Matérias-primas amiláceas: produtos ricos em amido, em que o polissacarídeo deve primeiro ser hidrolisado para gerar açúcares fermentescíveis;
- Matérias-primas lignocelulósicas: contém o que pode ser chamado de biomassa lignocelulósica, provenientes de fontes como a madeira, a palha, o bagaço de cana, os resíduos de fábricas de papel, entre outros.

Como forma de reduzir as emissões de gases do efeito estufa, os governos a nível mundial têm estimulado a expansão da produção e do consumo de energia a partir de fontes renováveis (NYKO; GARCIA, 2010). A matriz energética mundial ainda é muito centrada em fontes fósseis, como petróleo, carvão e gás natural (Figura 1). Estas fontes respondem por cerca de 80% do consumo mundial de energia. O Brasil tem uma matriz

muito mais sustentável, na qual cerca de 45% vem de fontes renováveis, como hidrelétrica e biomassa (Figura 2).

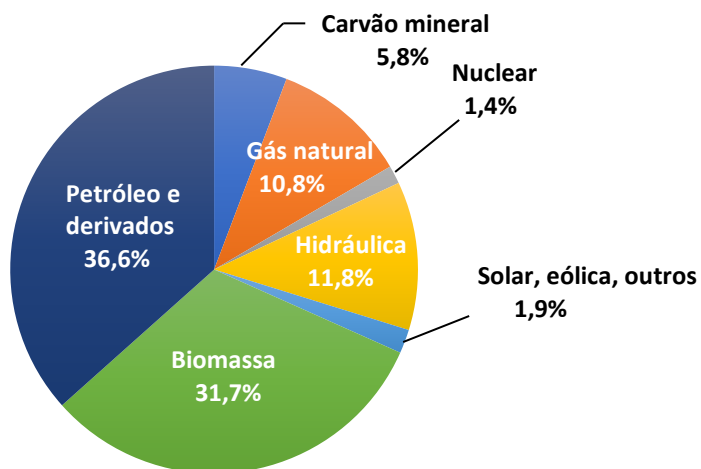
Além disso, a produção atual do petróleo concentra-se em regiões politicamente instáveis, conferindo elevada vulnerabilidade ao fornecimento do produto em relação a volumes e, sobretudo, preços. Assim, para que a matriz energética mundial dependa menos de um recurso finito, é necessária a utilização de combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis (NYKO; GARCIA, 2010).

Figura 1: Matriz energética mundial em 2018



Fonte: adaptado de (IEA, 2018a)

Figura 2: Matriz energética brasileira em 2018



Fonte: adaptado de (IEA, 2018b)

É importante frisar que o Brasil foi pioneiro no uso de biocombustíveis e tem um enorme potencial neste setor. O pré-sal trouxe novo estímulo às pretensões do país de se tornar uma potência energética, e dentro de alguns anos, alcançar uma posição entre os maiores produtores de biocombustíveis. No entanto, nosso país consome anualmente apenas 2% da energia utilizada no mundo, servindo mais como modelo a ser seguido do que contribuindo diretamente para a sustentabilidade do planeta (MOTA; MONTEIRO, 2013).

(EPE, 2020) esclarece que, em 2019, a oferta interna de energia (OIE), total de energia disponibilizada no país, atingiu 294,0 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (mtep), registrando um acréscimo de 1,4% em relação a 2018.

Na OIE do ano passado, representada na Tabela 1, as fontes renováveis tiveram participação de 2,8% acima de 2018, explicada pelas fortes altas em produtos da cana, das energias eólica e solar, e biodiesel. A oferta de energia hidráulica foi a única que recuou, em 0,3%. Nas fontes não renováveis houve um pequeno aumento, de 0,3%, ficando petróleo e derivados com a maior taxa, de 1,4% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

Tabela 1: Oferta Interna de Energia (OIE)

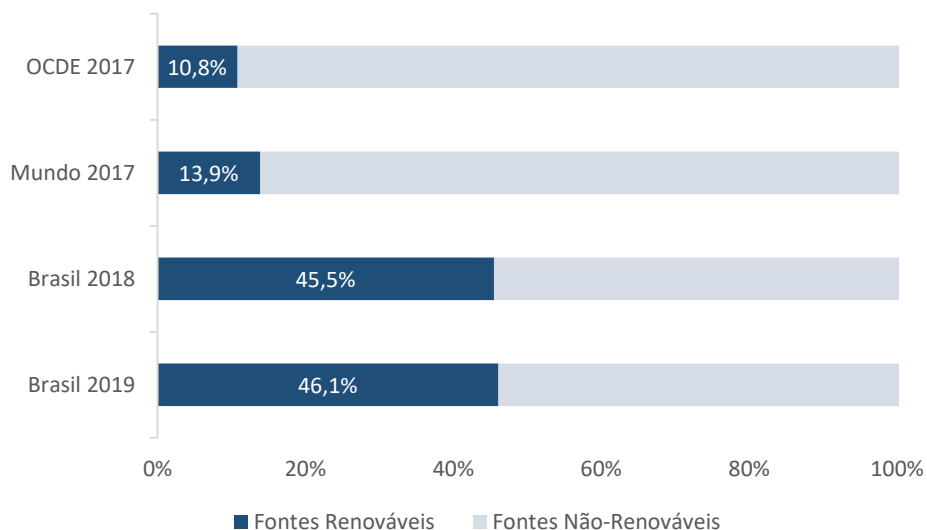
ESPECIFICAÇÃO	mil tep		Δ 19/18	Estrutura %	
	2018	2019		2018	2019
NÃO-RENOVÁVEL	157.972	157.859	0,3	57	54,7
<i>PETRÓLEO E DERIVADOS</i>	99.627	101.051	1,4	34,4	34,4
<i>GÁS NATURAL</i>	35.905	35.909	0	12,4	12,2
<i>CARVÃO MINERAL E DERIVADOS</i>	16.418	15.480	-5,7	5,7	5,3
<i>URÂNIO (U3O8) E DERIVADOS</i>	4.174	4.174	0	1,4	1,4
<i>OUTRAS NÃO-RENOVÁVEIS</i>	1.848	1.780	-3,7	0,6	0,6
RENOVÁVEL	131.898	135.642	2,8	45,5	46,1
<i>HIDRÁULICA E ELETRICIDADE</i>	36.460	36.364	-0,3	12,6	12,4
<i>LENHA E CARVAO VEGETAL</i>	25.511	25.725	0,8	8,8	8,7
<i>DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR</i>	50.090	52.841	5,5	17,3	18
<i>OUTRAS RENOVÁVEIS</i>	19.837	20.712	4,4	6,8	7
TOTAL	289.870	294.036	1,4	100	100
<i>dos quais fósseis</i>	<i>153.798</i>	<i>154.221</i>	<i>0,3</i>	<i>53,1</i>	<i>52,4</i>

Fonte: adaptado de (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020)

A participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira, no ano passado, foi favorecida pelo incremento advindo das gerações hidráulica e eólica, aumento da oferta de biomassa da cana e biodiesel e diminuição de oferta de carvão mineral, mantendo a oferta de energia renovável em um patamar muito superior ao

restante do mundo. A seguir, a Figura 3 ilustra a posição favorável do Brasil em relação ao mundo no aproveitamento de energias renováveis, desde 2017 (EPE, 2020).

Figura 3: Participação de fontes renováveis



Fonte: adaptado de (EPE, 2020).

Em 2019, a Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE), observada na Tabela 2, ficou em 651,3 TWh, montante 2,3% superior ao de 2018. Pelo volume, merecem destaque os aumentos de 15,5% na oferta eólica, de 10,7% no gás natural, e de 2,3% na hidráulica nacional. A geração solar teve um crescimento surpreendente de 92,2%, se igualando à geração por óleo diesel, mas ainda com baixa representatividade (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

Tabela 2: Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE)

ESPECIFICAÇÃO	GWh		Δ 19/18	Estrutura %	
	2018	2019		2018	2019
HIDRÁULICA	388.971	397.877	2,3	61,1	61,1
BAGAÇO DE CANA	35.435	36.827	3,9	5,6	5,7
EÓLICA	48.475	55.986	15,5	7,6	8,6
SOLAR	3.461	6.655	92,2	0,54	1,02
OUTRAS RENOVÁVEIS	18.947	18.094	-4,5	3	2,8
ÓLEO DIESEL	9.293	6.926	-26	1,5	1,1
GÁS NATURAL	54.622	60.448	10,7	8,6	9,3
CARVÃO	14.204	15.327	7,9	2,2	2,4
NUCLEAR	15.674	16.129	2,9	2,5	2,5
OUTRAS NÃO RENOVÁVEIS	12.314	12.060	-2,1	1,9	1,9
IMPORTAÇÃO	34.979	24.957	-29	5,5	3,8
TOTAL	636.375	651.285	2,3	100	100
<i>dos quais fósseis</i>	<i>530.269</i>	<i>540.395</i>	<i>1,9</i>	<i>83,3</i>	<i>83</i>

Fonte: adaptado de (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020)

As fontes renováveis ficaram com 83% de participação na matriz da OIEE, 0,3% abaixo do verificado no ano anterior. Um ponto de observação importante foi a queda na produção de celulose em 2019, que afetou os números de “outras renováveis” (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

Segundo as projeções da *International Energy Agency* (IEA), a demanda mundial por biocombustíveis deverá crescer de forma muito acentuada nas próximas décadas, representando, de acordo com o cenário considerado, algo entre 4% e 8% do total consumido pelo transporte rodoviário em 2030 (ROSA; GARCIA, 2009).

Pelo fato de apresentarem menor impacto social e ambiental, os biocombustíveis de segunda geração tendem a se constituir numa alternativa que busca sustentabilidade. Por isso, têm boas chances de substituir, de forma mais significativa, os combustíveis derivados do petróleo, conferindo assim maior segurança energética aos países exploradores dessa matérias-primas (NYKO; GARCIA, 2010).

Muitos apontam o Brasil como o país que detém as principais vantagens competitivas para liderar a agricultura de energia e com o maior potencial de crescimento na produção de energia renovável (destaque para o etanol e biodiesel) devido a fatores como: a disponibilidade de terras agriculturáveis, a posição geográfica privilegiada, com clima favorável à agricultura e a competitividade que o setor sucroalcooleiro brasileiro apresenta a nível internacional, tanto na produção de açúcar, como na de álcool (CINELLI, 2012).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso é realizar uma revisão bibliográfica acerca do Etanol de Segunda Geração, englobando desde os primeiros biocombustíveis explorados no Brasil e suas matérias-primas, até o detalhamento das etapas e tecnologias de produção do Etanol 2G, assim como as vantagens e desvantagens que precisam ser convergidas em seu cenário atual de pesquisas e desenvolvimento.

Adentrando um pouco mais o tema, a seguir estão representados os objetivos específicos do presente trabalho:

- Apresentar um panorama sobre os biocombustíveis e suas variações;
- Expor as principais iniciativas envolvendo o etanol até os dias atuais;
- Introduzir o Etanol 1G e suas principais características;
- Discorrer sobre o Etanol 2G, junto a seus desafios e peculiaridades;
- Descrever cada etapa da cadeia de produção do Etanol 2G.

3 METODOLOGIA

A abordagem metodológica deste trabalho é caracterizada como exploratória e descritiva. O trabalho foi realizado a partir de um levantamento bibliográfico puramente teórico sobre o tema, buscando caracterizar de fato uma pesquisa. Como embasamento, diversas fontes de dados foram exploradas, sendo em sua maioria dissertações e artigos considerados referências no tema. Junto a isso, revistas renomadas do setor e publicações de órgãos ligados ao governo também foram citadas, com o objetivo de enriquecer a pesquisa. As principais plataformas de busca foram: “SCIENCE DIRECT” (2020) e “GOOGLE ACADÊMICO” (2020). A revisão bibliográfica procurou trazer o tema à tona e discuti-lo com base em referências teóricas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Biocombustíveis

Biocombustível é definido como todo combustível proveniente de matéria-prima renovável, sobretudo de origem vegetal. Possui um balanço neutro em termos de carbono, já que o CO₂ emitido na queima pode ser reabsorvido pelas plantas no processo de fotossíntese (MOTA; MONTEIRO, 2013).

São produtos capazes de substituírem, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Com a introdução dos veículos *flex*, no início da década passada, o consumo de etanol no país cresceu aceleradamente, refletindo em um aumento de produção da ordem de 100%, que chega próximo dos 30 bilhões de litros por ano (BNDES, 2016).

(ANP, 2016a) define que os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol advindo da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo

De acordo com (BNDES, 2016), no Brasil a produção de biocombustíveis foi insignificante até o fim da década de 70, quando o país assumiu um papel de protagonismo em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, com foco no etanol derivado da cana. De fato, o etanol era, até esse período, utilizado essencialmente como insumo para as indústrias de bebidas e alguns segmentos da indústria química, cabendo ressaltar que grande parte se originava do gás natural. Em termos práticos, o biodiesel era inexistente (ROSA; GARCIA, 2009).

A indústria ainda enfrenta receios ligados aos impactos e limitações da produção em larga escala de biocombustíveis. Entre os principais, o suposto dilema entre a produção de biocombustíveis e de alimentos tem motivado discussões sobre a imposição de restrições ao uso de biocombustíveis produzidos a partir de matérias-primas alimentares (BNDES, 2016).

No caso do Brasil, essa polêmica não faz tanto sentido, uma vez que a área cultivada de cana-de-açúcar para produção de etanol ocupa menos de 5 milhões de hectares, apenas 2% da área total dedicada ao setor agropecuário, atualmente em quase 230 milhões, dos quais, quase 170 milhões são destinados à pecuária (BNDES, 2016).

No contexto das necessidades de transporte veicular, ainda não há alternativas renováveis, além dos biocombustíveis, com maturidade tecnológica e viabilidade econômica suficientes para serem implementadas (SILVA, 2010).

Os biocombustíveis podem ser classificados entre primeira, segunda e outras gerações, em função da maturidade tecnológica, do balanço energético e o nível de emissão de gases estufa, e do uso da matéria-prima. De acordo com o grau de maturidade tecnológica, as tecnologias se dividem em tecnologias convencionais, que incluem processos maduros e já consolidados comercialmente, sendo essa a primeira geração; e tecnologias avançadas, que ainda se encontram em fase de pesquisa e desenvolvimento e, portanto, relativamente menos maduras (CORRÊA, 2014).

4.1.1 *Biometano*

O biometano, proveniente de resíduos majoritariamente orgânicos, é aquele liberado nas atividades agrossilvopastoris e em certas atividades comerciais, excluindo-se o gás de aterro sanitário e o proveniente de estações de tratamento de esgoto, uma vez que estes podem conter outros resíduos não orgânicos. Das etapas de purificação do biogás resulta um combustível gasoso com elevado teor de metano em sua composição, que reúne características que o transforma em uma alternativa ao gás natural em todas as suas aplicações (ANP, 2016b).

4.1.2 *Biodiesel*

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir da reação de transesterificação (alcalina, ácida ou enzimática) ou craqueamento. Por meio daquele processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário (metanol ou etanol), gerando dois produtos: o éster e a glicerina. O éster somente pode ser comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especificação de qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel) (ANP, 2016c). Segundo (MACEDO; NOGUEIRA, 2004), a transesterificação alcalina é a rota mais usada hoje e o reagente mais utilizado é o metanol, apesar de ser oriundo de fonte fóssil. O etanol, mesmo originado de fonte renovável, é mais caro e apresenta um processo mais lento e complexo.

Em dezembro de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na

matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado, esse percentual foi sucessivamente ampliado até o atual percentual de 12%, em março de 2020. Juntos, etanol e biodiesel fortalecem a participação dos biocombustíveis na matriz energética e, assim a imagem do Brasil é valorizada, como país que estimula a diversidade de fontes de energia (ANP, 2016d).

A demanda de óleo diesel no Brasil, em 2002, foi de 39,2 milhões de metros cúbicos, dos quais 76% foram consumidos no setor de transporte, 16% no setor agropecuário e 5% para geração de energia elétrica nos sistemas isolados. No setor de transporte, 97% da demanda ocorre no modal rodoviário. O diesel metropolitano, com 0,20% de enxofre, responde por cerca de 30% do mercado (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Diferentemente do etanol, que no Brasil é produzido majoritariamente da cana-de-açúcar, o biodiesel tem diversas matérias-primas. A Embrapa, considerando os cultivos e solos regionais, relaciona a soja para as Regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, a mamona para o Nordeste e o dendê para a região Amazônica. Girassol, amendoim, palmáceas tropicais e outros também estão em voga como produtores viáveis. Atualmente, o óleo de soja responde por cerca de 80% do biodiesel produzido no país. O sebo animal tem participação de 15%, ficando o restante para outros insumos, como palma e algodão (MOTA; MONTEIRO, 2013).

Esta diversidade de matérias-primas leva a processos produtivos distintos, assim como a biocombustíveis com diferentes propriedades. Por exemplo, o sebo animal possui alta acidez, na forma de ácidos graxos livres, e requer tratamento prévio. Já o biodiesel de soja possui grande número de insaturações na cadeia, diminuindo a resistência à oxidação e requerendo aditivos específicos, geralmente oriundos de fontes fósseis (MOTA; MONTEIRO, 2013).

4.1.3 Biocombustível de Aviação

Atendendo às regras internacionais de uso do produto, no Brasil o biocombustível de aviação pode ser utilizado voluntariamente em mistura com o querosene de aviação (QAV) fóssil, desde que atenda os parâmetros e percentuais estabelecidos em resolução pela ANP. O setor de transportes, incluindo a aviação, é responsável pela maior parte das emissões de dióxido de carbono, o gás de efeito estufa mais presente na

atmosfera. Por isso, o investimento em pesquisa, desenvolvimento e regulamentação do uso de biocombustíveis têm papel fundamental numa ótica ambiental (ANP, 2016e).

4.2 Programas e iniciativas estratégicas

4.2.1 *RenovaBio*

RenovaBio é a Política Nacional de Biocombustíveis, instituída pela Lei nº 13.576/2017, cujos principais objetivos são (LORENZI, 2018):

- Estabelecer metas nacionais anuais de descarbonização para o setor de combustíveis;
- Promover o aumento na produção e participação dos biocombustíveis na matriz energética de transportes;
- Diminuir as emissões de gases de efeito estufa para cumprir metas estabelecidas na Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP-21);
- Fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos compromissos determinados pelo Brasil no Acordo de Paris;
- Assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e redução de emissões na produção, comercialização e uso de biocombustíveis.

Para atingir esses objetivos, o programa pretende utilizar os seguintes mecanismos: gerar créditos de descarbonização para os produtores de biocombustíveis certificados que contribuirão positivamente com a redução de GEEs, os chamados CBios; certificação de produção eficiente de biocombustíveis através da Nota de Eficiência Energético-Ambiental, que refletirá a contribuição de cada agente produtor para a redução de uma quantidade específica de GEEs em relação ao seu substituto fóssil; obrigação das distribuidoras de combustível de comprar esses créditos de descarbonização, de acordo com a sua produção de combustíveis fósseis (LORENZI, 2018).

As instituições públicas de apoio financeiro a pesquisa, desenvolvimento e inovação são inúmeras, englobando as diversas Fapes (Fundações Estaduais de Amparo à Pesquisa), o CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), os Fundos Setoriais, a Finep (Financiadora de Estudos e Projetos) e o BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social). Por terem como objetivo apoiar

iniciativas que conduzam novas tecnologias ao mercado, tanto o BNDES quanto a Finep são instituições que merecem destaque (NYKO; GARCIA, 2010).

4.2.2 *Proálcool*

Em 1975, foi concebido o Programa Proálcool, com o intuito de garantir o fornecimento de energia, bem como apoiar a indústria açucareira, por meio de financiamentos e subsídios governamentais, depois da queda do preço do açúcar em 1974 (KOHLHEPP, 2010). O programa foi pensado e implementado em meio à crise do petróleo que se iniciou em 1973 e se estendeu por quase 20 anos. Portanto, o Proálcool surgiu com o duplo objetivo de amenizar a crise no setor de combustíveis, e concomitantemente, salvar a indústria sucroalcooleira. Devido às altas do barril do petróleo, várias ações foram tomadas no mundo todo para tentar diminuir a importação de petróleo. No Brasil, a principal medida adotada foi a criação desse programa para diminuir a quantidade de gasolina utilizada nos veículos particulares (LORENZI, 2018).

A maior parte dos autores divide o desenvolvimento do Proálcool em três fases. Na primeira fase, que compreende os anos entre 1975 e 1978, temos a criação do programa, logo após o primeiro choque do petróleo em 1973, quando o barril passou de US\$1,90 para US\$11,20. Na segunda fase, as metas são ampliadas e além da adição de etanol à gasolina, passa a se objetivar a produção de etanol hidratado para utilização nos automóveis movidos exclusivamente a álcool (LORENZI, 2018).

A terceira fase, que vai de 1986 a 2003, é marcada pela desregulamentação do setor em 1990, o aumento do preço do açúcar e a liberalização da exportação do produto levaram à redução da produção do etanol. Depois de 1989, com o crescente aumento do preço desse combustível, aumentaram as vendas de veículos movidos a gasolina, levando, nos anos 1990, ao final da produção de motores movidos somente a etanol (KOHLHEPP, 2010)

Com as novas altas do petróleo a partir de 2000, o setor sucroalcooleiro e a indústria automobilística procuraram novas alternativas, que culminaram com o surgimento dos veículos *flex fuel* em 2003 (LORENZI, 2018).

Por consequência de tudo isso, desde 2011 o setor sucroenergético acumulou dívidas que têm crescido, contribuindo com a queda de produtividade e fechamento e recuperação judicial de muitas usinas (EPE, 2016). Desde o final de 2015, o setor

sucroenergético tem aproveitado a elevação dos preços internacionais do açúcar para ampliar seu faturamento e quitar parte dessas dívidas (EPE, 2017).

4.2.3 CTBE

O CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol) é um laboratório nacional que tem como missão contribuir para o avanço do conhecimento científico e tecnológico na produção, uso e conversão de biomassas em energia e materiais, por meio de pesquisa, desenvolvimento, inovação e capacitação de pessoal. É segregado em 3 divisões: (LORENZI, 2018).

- Divisão de Produção de Biomassa: foco no desenvolvimento da produção de cana-de-açúcar, com base em inovações nos processos de mecanização e manejo, engenharia, fisiologia e biologia molecular.
- Divisão de Processamento de Biomassa: pesquisa e desenvolvimento em processos de conversão da biomassa, com ênfase em processos de segunda geração como desenvolvimento de enzimas, hidrólise e fermentação.
- Divisão de Avaliação Integrada de Biorrefinarias: modelagem e avaliação de toda a cadeia produtiva, a partir de uma plataforma de simulação integrada, com vistas a analisar os impactos de novas tecnologias e sua rentabilidade.

Atualmente, a ênfase do CTBE é a transferência de tecnologias ao setor produtivo. As pesquisas e desenvolvimentos realizados em colaboração com empresas externas, a partir de acordos, garantem a elas acesso às instalações do laboratório, estímulo da equipe interna, apoio à busca de recursos governamentais, avaliação técnica e de sustentabilidade (social, ambiental e econômica) e suporte à criação de startups (LORENZI, 2018).

4.2.4 Usinas produtoras e seus custos

A primeira planta de fabricação de etanol 2G em escala comercial, foi inaugurada pela empresa GranBio em 2014, no município de São Miguel dos Campos, em Alagoas, com capacidade nominal de 82 milhões de litros/ano. O projeto integra o PAISS (Programa de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico), que visa financiar o desenvolvimento, a produção e a comercialização de novas tecnologias industriais destinadas ao processamento da biomassa (SILVA, 2016).

Um ano depois, em julho de 2015, a empresa Raízen inaugurou uma planta de etanol lignocelulósico em Piracicaba, no estado de São Paulo, com capacidade de produção de 40 milhões de litros/ano (EMBRAPA, 2016).

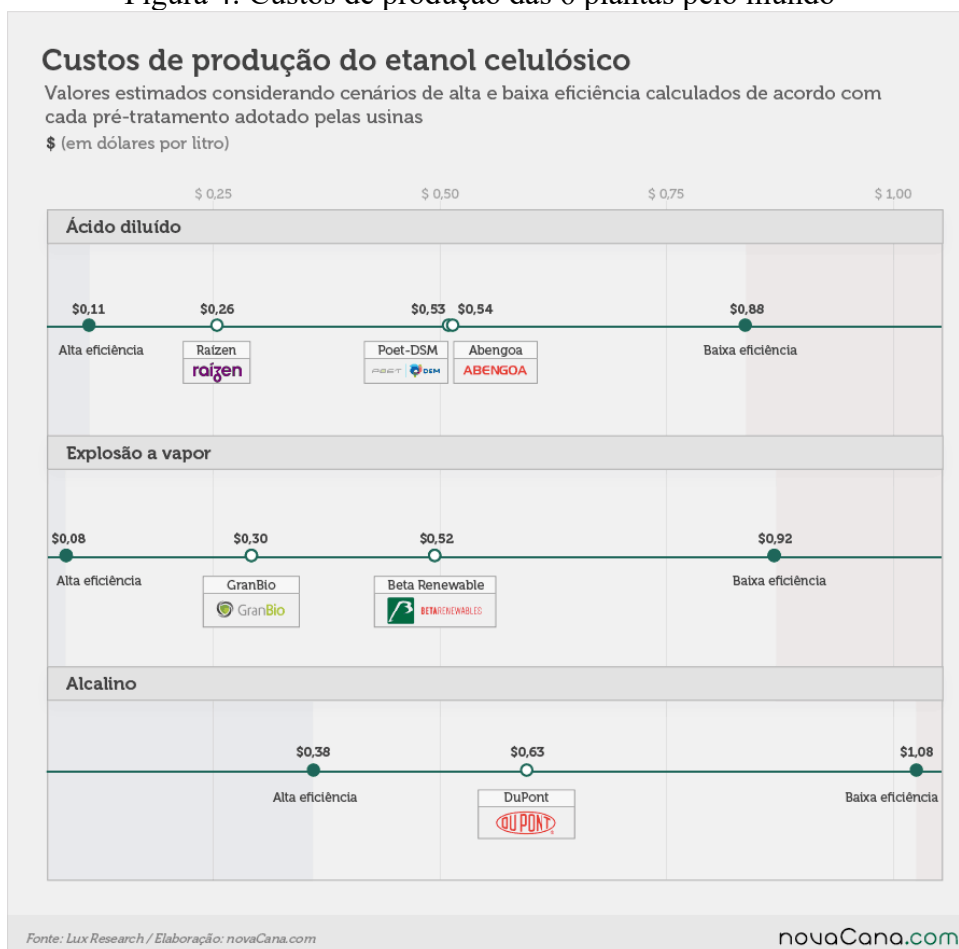
O presidente-executivo da Raízen Energia, Marcos Lutz, afirmou que a unidade de Piracicaba deve atingir a capacidade máxima de produção, de 40 milhões de litros, na temporada 2019/20. No ano passado, a planta produziu 7 milhões de litros (NOVACANA, 2018).

Além das duas companhias brasileiras, no mundo existem hoje quatro empresas em condições de serem a primeira a comercializar o produto de forma rentável: *Poet, Beta Renewables, Dupont e Abengoa*. Para isso, a conquista da expertise nas etapas de coleta e estoque de matéria-prima, pré-tratamento, hidrólise, fermentação e geração de energia é fundamental (NOVACANA, 2017).

A comparação entre as empresas é crucial para entender o estado da arte do etanol 2G em larga escala e o potencial de cada tecnologia de processamento adotada. Acerca disso, um estudo da *Lux Research* revelou os custos de produção de cada uma das unidades, levando em conta os 6 parâmetros acima citados e os pré-tratamentos empregados em cada uma. Todas as companhias foram analisadas sob uma ótica de mesma formulação de matéria-prima, excluindo-se os custos fixos da operação, como mão-de-obra e manutenção (NOVACANA, 2016).

Na Figura 4, os preços em dólares por litro, de produção do etanol celulósico nas 6 plantas de escala comercial no mundo.

Figura 4: Custos de produção das 6 plantas pelo mundo



Fonte: (NOVACANA, 2016)

Considerando que os gastos relacionados à matéria-prima representam um impacto próximo de 40% na despesa total da produção, o Brasil está numa posição favorável, dada a abundância do bagaço e da palha, duas das matérias-primas mais baratas à disposição, o apoio do governo e a frota já disponível para absorver a oferta crescente (NOVACANA, 2017).

4.3 Bioetanol

O etanol ou álcool etílico, de fórmula química $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pode ser obtido a partir do processamento e fermentação de cana de açúcar, milho, beterraba, batata, entre outros. Na indústria sucroalcooleira brasileira, a cana é a matéria-prima mais utilizada e pode ter dois destinos: produção de açúcar ou produção de etanol (ANP, 2016d).

Geralmente, a produção de etanol é realizada em três etapas: (1) obtenção de uma solução de açúcares fermentáveis, (2) fermentação dos açúcares em etanol e (3) separação

e purificação do etanol, geralmente por destilação-retificação-desidratação. A etapa anterior à fermentação, para obtenção de açúcares fermentáveis, é a principal diferença entre os processos de produção de etanol a partir de açúcar simples, amido ou material lignocelulósico. As lavouras de açúcar precisam apenas de um processo de moagem ou difusão para a extração dos açúcares até a fermentação, tornando-se um processo simples de transformação do açúcar em etanol (MUSSATTO et al., 2010).

A produção de etanol a partir de grãos envolve moagem e hidrólise do amido, que deve ser totalmente decomposto em glicose, antes de ser fermentado pela levedura para produzir etanol. A quebra das interações é feita pela atividade de duas enzimas, a α -amilase e a amiloglicosidase. Interessante salientar que o amido é a matéria-prima mais utilizada para a produção de etanol na América do Norte e na Europa. A sacarificação é imprescindível antes da fermentação. Nesta etapa, o amido é gelatinizado via cozimento e submetido à hidrólise enzimática para formar monômeros de glicose, que podem ser fermentados por microrganismos (MUSSATTO et al., 2010).

A etapa de gelatinização consiste em romper a ordem espacial das moléculas no interior dos grânulos de amido, com mudanças irreversíveis nas propriedades, como a perda da ordem cristalina e o aumento da viscosidade. Na temperatura de gelatinização, as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina tornam-se mais fracas e são rompidas, promovendo redução da cristalinidade, o que possibilita a entrada de água e inchaço dos grânulos (CINELLI, 2012).

Atualmente, o Brasil produz etanol de primeira e segunda geração. Os automóveis que circulam no País utilizam duas categorias de etanol: hidratado e anidro. O hidratado é usado em sua forma pura em motores desenvolvidos para este fim ou em motores com tecnologia *flex*. O anidro, obtido após um processo de desidratação, é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores, em proporções variáveis, de acordo com a vigência legal (ANP, 2016d).

A título de informação, em 2017 a capacidade máxima instalada das 384 plantas produtoras de etanol autorizadas no Brasil era de aproximadamente 217 mil m³ diários, sendo 117 mil m³ diários de etanol anidro. A cana-de-açúcar é a matéria prima utilizada em 97,1% dessas plantas. Ressalta-se que a capacidade máxima de produção de etanol hidratado considera tanto o etanol que será comercializado como hidratado, quanto aquele que será desidratado para comercialização como anidro (ANP, 2017).

O Brasil encontra-se em uma posição favorável no que se refere à produção de etanol, por apresentar vantagens na tecnologia de produção, diversidade de matérias-

primas, potencial liderança na agricultura de energia e mercado de biocombustíveis, sem incentivar o desmatamento ou ocupar a área destinada à produção de alimentos (PACHECO, 2011).

Todavia, a superação de alguns obstáculos depende de um esforço de cooperação em um âmbito global. Os biocombustíveis avançados, em especial o Etanol 2G, encontram-se no estágio de escalonamento produtivo, típico de tecnologias em desenvolvimento. Apesar de a escala industrial já ter sido atingida, com instalações pioneiras, esses biocombustíveis ainda exigem soluções para o aumento exponencial da produção (BNDES, 2017). Neste contexto, as iniciativas com o objetivo de tornar o produto economicamente viável surgem com velocidade em boa parte do mundo, graças à imprescindível participação do setor público (NYKO; GARCIA, 2010).

Esse aumento de produção, do ponto de vista de processamento industrial, pode se dar de duas formas: por aperfeiçoamentos das tecnologias para produção de etanol de primeira geração, a partir da sacarose da cana; ou pelo desenvolvimento científico e tecnológico de produção do etanol 2G, produzido a partir da conversão da celulose e hemicelulose em etanol (PACHECO, 2011).

4.3.1 Etanol de Primeira Geração

Em geral, os biocombustíveis de primeira geração apresentam benefícios em termos ambientais e econômicos: redução de emissões de gases do efeito estufa, melhora no balanço energético, e aumento da oferta de energia limpa (CORRÊA, 2014). Encaixam-se nesta categoria o etanol de fermentação de açúcares e o biodiesel. Ambos os biocombustíveis são produzidos em grande escala no país por meio de processos bem conhecidos e consolidados (MOTA; MONTEIRO, 2013).

O etanol é produto da fermentação da glicose, frutose ou sacarose, usando leveduras do gênero *Saccaromyces*. O caldo da cana contém cerca de 15 a 20 % de sacarose, que por hidrólise, realizada pela invertase intra e extracelular produzidas pela levedura, é convertida em glicose e frutose, as quais são em seguida fermentadas a etanol e gás carbônico (MOTA; MONTEIRO, 2013).

A produção do bioetanol ocorre via duas rotas tecnológicas, utilizando matérias-primas doces, diretamente fermentáveis, como a cana-de-açúcar, beterraba e batata, ou matérias-primas amiláceas, como o milho e o trigo, cujo amido deve ser convertido em açúcares, antes da fermentação. Em busca da expansão da produção de bioetanol, sem

comprometer a segurança alimentar e o fornecimento de combustível, surge o processo a partir de materiais lignocelulósicos, que envolve etapas de tratamento (químicos, termoquímicos, físicos ou biológicos) melhorando a eficiência e reduzindo os impactos ambientais (PACHECO, 2011).

Em razão da magnitude e relevância do setor sucroalcooleiro no Brasil, não se pode tratar o bagaço de cana-de-açúcar como um simples resíduo, mas sim como o principal tipo de biomassa energética no Brasil. Na rota de produção do etanol brasileiro, apenas o caldo da cana é utilizado, enquanto o bagaço e a palha, que correspondem a dois terços da biomassa, são utilizados como fonte de energia térmica para processos de geração de vapor, na maior parte dos casos (CHEMMÉS et al., 2013).

A cana-de-açúcar é uma planta composta por fibra, caldo e sólidos dissolvidos, em proporções variadas. A formação da sacarose, presente no caldo e na fibra, dá-se pela maturação, síntese de açúcares e estocagem de sacarose. Fatores como o clima, o solo e a genética da cana influenciam nesse teor de sacarose, conhecido como *brix* (MONTEIRO; ROSA; REIS, 2016).

Em segundo lugar vem o amido, produto da fotossíntese que constitui a principal reserva energética vegetal. As principais fontes desse açúcar são os cereais, como milho, arroz, cevada, sorgo e trigo; tubérculos, tais como mandioca, batata e batata-doce; e por último oleaginosas, como soja, dendê, mamona, canola, babaçu e girassol, em que o amido concentra-se nas porções residuais obtidas após o processamento para a extração dos óleos (CINELLI, 2012).

A expectativa da aplicação em larga escala dos biocombustíveis líquidos é freada por um fator complicador: a produção de alimentos requer cada vez mais a utilização de extensas áreas agricultáveis com condições climáticas favoráveis, o que também é fundamental para a produção dos biocombustíveis de primeira geração (NYKO; GARCIA, 2010). Assim, mesmo que no momento não haja conflito no uso da terra para biocombustíveis e alimentos, isso poderá ser verificado a longo prazo, se o volume de petróleo a ser substituído for significativo (ROSA; GARCIA, 2009). (MOTA; MONTEIRO, 2013) argumenta que a balança pode ser favorável com a introdução dos processos de 2ª geração, que aproveitam a celulose como matéria-prima, diminuindo a pressão sobre os alimentos.

Apesar de a produção de etanol a partir da sacarose ser um processo bem estabelecido, com os menores custos e maior produtividade do mundo, ainda há espaço para crescimento e economias. A produção do etanol 1G demanda menos de 1% das terras

cultiváveis do país, podendo facilmente ser expandida sem representar competição com a produção alimentícia. São exemplos de possíveis estudos de otimização da produção de etanol de primeira geração: (PACHECO, 2011).

- Seleção de linhagens de microrganismos que garantam maior velocidade de fermentação, maior eficiência de conversão, resistência ao álcool, pH e antissépticos, além de estabilidade genética;
- Redução dos níveis de formação de subprodutos no processo fermentativo, e consequente elevação do rendimento, evitando-se que ocorra estresse celular;
- Desenvolvimento de tecnologia de fermentação a baixa pressão e extração a vácuo, o que evita o decaimento de produtividade causado pela inibição, reduz equipamentos e utilidades para troca térmica, diminui custos de destilação e quantidade de vinhaça produzida, sendo essa mais concentrada;
- Estabelecimento de estratégias de autoimobilização dos microrganismos no interior do fermentador, permitindo operá-lo com maior densidade celular;
- Modificações na configuração usual dos fermentadores e otimização das condições de operação. Um reator contínuo de leito fluidizado com células imobilizadas demonstra significativo aumento na produtividade volumétrica.

Outros países também empreendem esforços para viabilizar a produção do etanol 2G, o que ameaça a liderança tecnológica brasileira conquistada na produção de etanol 1G. A busca pela competitividade desse produto demanda muitos esforços de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) (NYKO; GARCIA, 2010).

4.3.2 Etanol de Segunda Geração

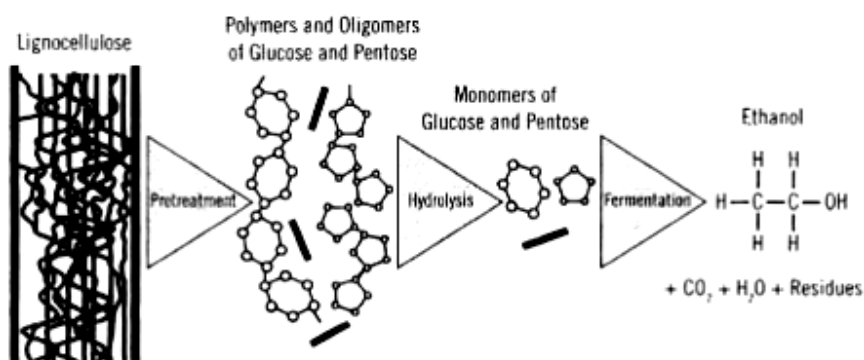
Além de ser uma fonte mais renovável e sustentável quando comparado aos combustíveis fósseis, o etanol de segunda geração surge com o intuito de aumentar a produção sem a necessidade de aumentar a área cultivada (MONTES, 2017). Ao contrário da cana, que deve ser processada após a colheita, os resíduos agrícolas resultantes da produção do etanol 1G podem ser armazenados e utilizados posteriormente, em períodos de entressafra, quando as usinas estão ociosas (BNDES, 2016).

Segundo (PITARELO et al., 2012), enquanto as tecnologias de primeira geração estão baseadas na fermentação alcoólica de alguns polissacarídeos, a segunda geração consiste na produção de etanol celulósico a partir da quebra dos polissacarídeos presentes

na parede celular vegetal dos resíduos lignocelulósicos, a partir de etapas de pré-tratamento e hidrólise da celulose anteriores à fermentação. O bagaço de cana de açúcar apresenta quantidade significativa de celulose em sua composição, o que favorece o uso dessa matéria-prima lignocelulósica no processo (ANP, 2016f).

A Figura 5 demonstra um fluxograma bem conciso das etapas de produção do Etanol 2G.

Figura 5: Esquema representativo de produção do 2G



Fonte: (BALAT, 2011)

Um dos motivos que contribuiu para que o 2G apresente certo avanço no Brasil são as crises econômicas do país, que alavancam a busca por alternativas no setor energético. Basicamente, o etanol como combustível veicular é viável quando duas condições são atendidas: se não custar mais que 70% do preço da gasolina e se os centros de consumo forem localizados próximos aos locais de produção (MONTES, 2017).

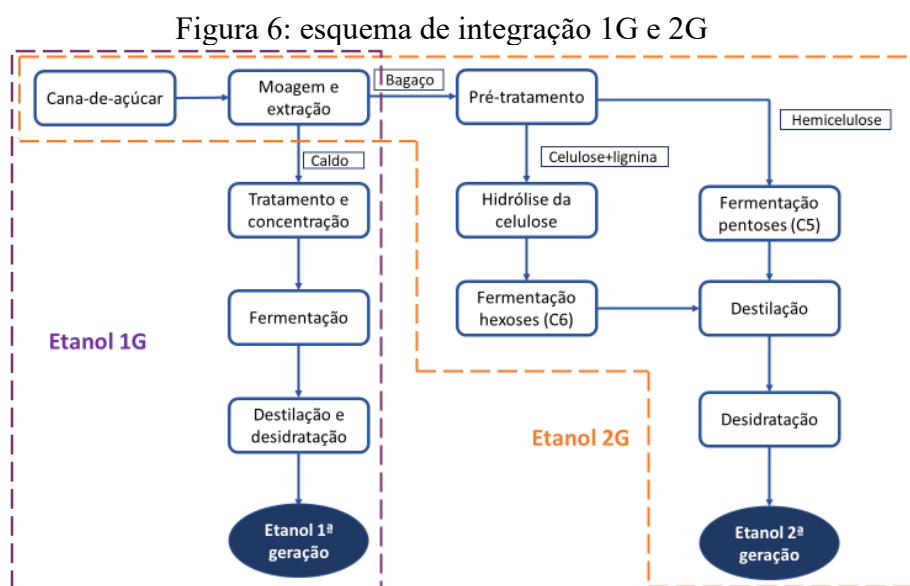
Além disso, o custo da produção do etanol da cana no Brasil é significativamente menor que o custo do etanol do milho dos Estados Unidos e do etanol da beterraba na Europa. No Brasil, o produto sai a um custo de US\$ 0,22/L, enquanto nos Estados Unidos o litro do etanol é produzido a um custo de US\$ 0,35 (ALVES; MACRI, 2013). O Brasil, apesar de ter um orçamento mais enxuto e uma capacidade menor de coordenar a aplicação de recursos, não enfrenta dificuldade em encontrar uma matéria-prima competitiva, devido à altíssima produtividade da cana-de-açúcar (MONTES, 2017).

A gradual implantação da colheita mecanizada da cana-de-açúcar, a proibição da queima da palha e a tendência de utilização de caldeiras de alto desempenho resultarão em excedentes de bagaço e palha que poderão ser transformados em etanol 2G. A estimativa é de que o aproveitamento do bagaço e reparos das palhas e pontas da cana eleve a produção de álcool em 30 a 40%, para uma mesma área plantada. Algumas

matérias-primas como capim-elefante, braquiárias, panicuns e árvores de crescimento rápido podem representar alternativas competitivas e eficientes para locais onde não se cultiva cana-de-açúcar (PACHECO, 2011).

Apesar de muitas vantagens, a produção de etanol 2G ainda é 30% mais cara que a produção de 1G, visto a necessidade de utilização de muitas enzimas para a degradação dos açúcares presentes na palha e bagaço. Embora o preço das enzimas tenha caído 78% nos últimos quatro anos, essa parcela representa o custo mais alto na produção. Entretanto, é importante ter uma visão além do presente, considerando os recentes planejamentos e projeções. Somado a isso, estudos dizem que o 2G tem potencial de geração de lucros superior ao etanol 1G (DOS REIS, 2017).

Na Figura 6, está exemplificado simplificada, como os processos de produção do Etanol 1G e 2G se interligam.



Fonte: autoria própria

4.4 Material lignocelulósico

Biomassa é denominada como todo recurso renovável oriundo da matéria orgânica ou como qualquer matéria de origem vegetal que dispõe de bioenergia e que quando processada fornece formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. São exemplos de matérias a lenha, os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás da decomposição de lixo orgânico e resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis líquidos (SILVA, 2010).

A parede das células vegetais é constituída por uma mistura complexa de polissacarídeos, proteínas, fenóis e sais minerais, que possuem diferentes funções. Os polissacarídeos celulosos, hemicelulosos e pectinas representam cerca de 90% do peso seco da parede (EMBRAPA, 2016). Em média, a composição da biomassa gira em torno de 38 a 48% de celulose, 20 a 25% de hemicelulose e 20 a 28% de lignina. É vista no mercado mundial como uma das principais alternativas para a amplificação da matriz energética e é um caminho para a redução do uso dos combustíveis fósseis (DOS REIS, 2017).

Adentrando mais o tema, os lignocelulósicos são os materiais orgânicos mais abundantes da biosfera, compondo aproximadamente 60% da biomassa vegetal. Podem ser divididos em seis grupos principais: resíduos de colheitas (bagaço de cana e palha de milho), madeira de lei (álamo e álamo alpino), madeira de conífera (pinheiro e abeto), resíduos celulósicos (lodo de papel, papel reciclado e jornais), biomassas herbáceas (feno de alfafa e caniço-malhado) e resíduos sólidos municipais (RODRIGUES et al., 2017).

A Tabela 3 revela os percentuais dos compostos formadores da biomassa.

Tabela 3: Composição química de algumas biomassas

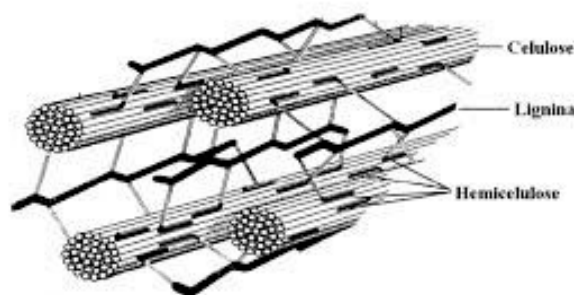
Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3

Fonte: adaptado de (SANTOS et al., 2012)

Principal subproduto da indústria da cana, o bagaço é um resíduo lignocelulósico. Representa cerca de 28% do peso da cana-de-açúcar em base seca, e é composto de 44,6% de carbono, 44,5% de oxigênio, 5,8% de hidrogênio, 0,6% de nitrogênio, 0,1% de enxofre e 4,4% de outros elementos. Em base úmida, possui mais de 20% de hexoses e 10% de pentoses (MONTES, 2017).

A celulose, hemicelulose e lignina da biomassa são ligadas por pontes de hidrogênio ou ligações covalentes, em uma estrutura cristalina vegetal altamente estável, como representada na Figura 7, que deve ser rompida mediante pré-tratamentos para expor a fração sacarínea (celulose e hemicelulose) na forma de açúcares fermentescíveis (CHEMMÉS et al., 2013).

Figura 7: arranjo do material lignocelulósico



Fonte: (MURPHY; MCCARTHY, 2005)

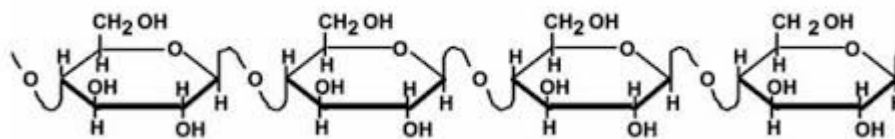
Cada uma das porções da biomassa pode ser utilizada com uma finalidade. Por exemplo, as porções celulósicas e hemicelulósicas da biomassa podem ser hidrolisadas a vários açúcares e então fermentadas. As ligninas, por sua vez, podem ser degradadas a frações de massas molares menores, sendo utilizadas em vários processos químicos, como na fabricação de espumas de poliuretanos, resinas fenólicas e epóxi, na produção de fenol e etileno, e podem ser convertidas em fibras de carbono (PACHECO, 2011).

4.4.1 *Celulose*

De acordo com (CHEMMÉS et al., 2013), a celulose é um polissacarídeo de estrutura linear, majoritariamente cristalina. Trata-se de um homopolímero de unidades repetidas de glicose, ligadas por β -1,4 ligações glicosídicas.

As cadeias de celulose são empacotadas em microfibras cristalinas incorporadas em uma matriz hemicelulósica e lignina amorfa, que torna a estrutura insuscetível à hidrólise por enzimas de sacarificação. Embora os pré-tratamentos químicos e físicos expandam a celulose para deixar a celulose e a hemicelulose mais acessíveis às enzimas de sacarificação, a hidrólise da celulose ainda é crítica para a conversão eficiente de materiais lignocelulósicos em etanol, devido a sua recalcitrância estrutural (HASUNUMA; KONDO, 2012).

Figura 8: estrutura da celulose



Fonte: (MACHADO; COSTA, 2020)

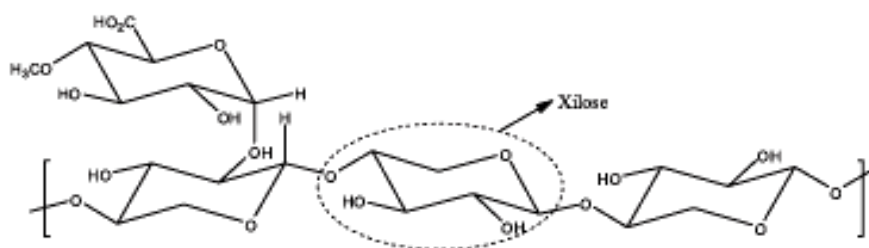
A própria estrutura da celulose (Figura 8), junto com as ligações de hidrogênio intermoleculares, conferem à ela alta resistência à tração, insolubilidade na água e em diversos outros solventes e é em parte responsável pela resistência à degradação microbiana. A superfície hidrofóbica da celulose resulta na formação de uma densa camada de água que funciona como proteção, impedindo a difusão de enzimas e produtos de degradação próximos à sua superfície (JØRGENSEN; KRISTENSEN; FELBY, 2007).

(JARDINE; DISPATO; PERES, 2009) alega que a celobiose é definida como a unidade mínima da celulose, enquanto a glicose representa a unidade fundamental das cadeias. O grau de polimerização da cadeia de celulose varia de acordo com a fonte e com o grau de maturação da parede celular.

4.4.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um heteropolímero curto e muito ramificado, formado principalmente por pentoses (D-xilose e L-arabinose), hexoses (D-glicose, D-manose, D-galactose) e os ácidos glucurônico e manurônico, conforme Figura 9. A hemicelulose atua fazendo ligações entre a lignina e as fibras de celulose, conferindo rigidez e promovendo a integração da rede celulose-hemicelulose-lignina. A solubilização dos diferentes componentes da hemicelulose aumenta com o aumento da temperatura e depende de outros fatores como a umidade e o pH (CHEMMÉS et al., 2013).

Figura 9: estrutura da hemicelulose



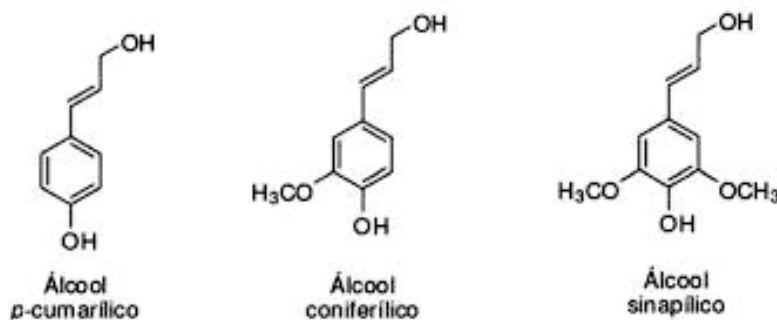
Fonte: (SANTOS et al., 2012)

A hemicelulose é uma parte da biomassa relativamente fácil de despolimerizar e solubilizar no processo de pré-tratamento ácido, acompanhado ou não da ação enzimática de xilanases, pois se organizam em um arranjo fibroso totalmente amorfo e oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais, comumente utilizados como catalisadores. A hemicelulose ajuda a estabilizar a parede celular através de pontes de hidrogênio com a celulose, formadas na etapa anterior a lignificação. Além disso, ela é ligada por ligações covalentes à lignina, ou seja, a ligação entre hemicelulose e lignina são mais fortes e consistentes que hemicelulose com celulose. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por soluções aquosas de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (DOS REIS, 2017).

4.4.3 Lignina

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas. É um heteropolímero amorfo formado por redes tridimensionais compostas pelas seguintes unidades de fenilpropano: álcool *p*-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico, observados na Figura 10 (SANTOS et al., 2012).

Figura 10: estruturas dos álcoois formadores da lignina



Fonte: (SIQUEIRA, 2018)

(CHEMMÉS et al., 2013) argumenta que, dentre as características mais relevantes da lignina, estão a rigidez da parede celular da planta, sua tensão oxidativa e a resistência contra o ataque microbiano, devido a sua natureza hidrofóbica.

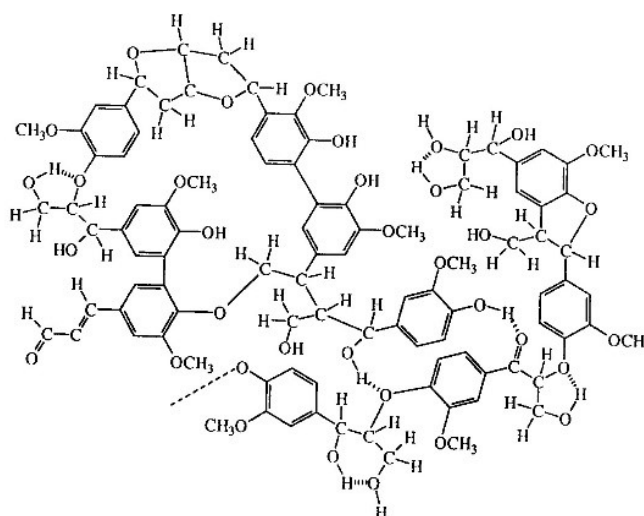
No processo de hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, a lignina atua como uma cola, sendo necessária sua retirada para que a celulose e a hemicelulose sejam convertidas em açúcares, e como uma barreira física para as enzimas, que podem ser irreversivelmente capturadas pela lignina e, conseqüentemente, influenciar na quantidade

de enzima requerida para a hidrólise, assim como dificultar a recuperação da enzima após a hidrólise (SANTOS et al., 2012).

A função primordial dela é promover certa proteção à planta, envolvendo as moléculas de celulose e hemicelulose, a fim de aumentar a dificuldade no acesso de microrganismos, que representa um desafio na produção de biocombustíveis, já que o uso da biomassa como substrato requer a quebra dos componentes de sua fibra e acesso das enzimas a sua estrutura interna (DOS REIS, 2017).

As ligações intermoleculares nas cadeias lineares, dispostas na Figura 11, são responsáveis pela rigidez e as ligações intramoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, ordenam-se para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (VÁSQUEZ, 2007).

Figura 11: estrutura da lignina



Fonte: (SILVA, 2016)

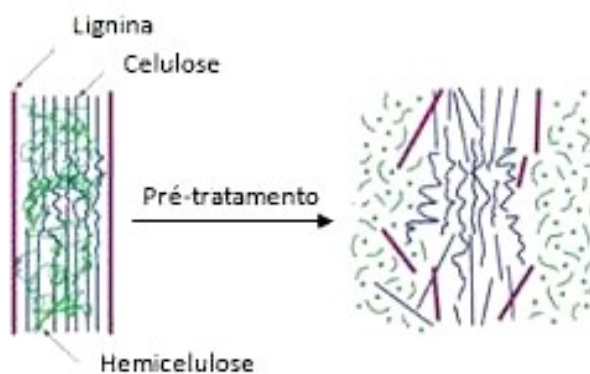
4.5 Pré-tratamento

Antes de qualquer tratamento termoquímico, a secagem é uma das primeiras etapas do processamento dos resíduos lignocelulósicos, principalmente para aqueles que necessitam ser transportados ou estocados. Essa etapa é necessária para reduzir a atividade de água, com consequente desaceleração da cinética de degradação do material, do crescimento microbiano, de processos químicos de escurecimento por oxidação e da atividade enzimática (RODRIGUES et al., 2017).

Em seguida, etapas de moagem são necessárias para aumentar a área superficial, diminuir o grau de polimerização e uniformizar o tamanho das partículas, para melhorar a eficiência dos tratamentos posteriores. O tamanho das partículas de uma amostra é um dos principais fatores influenciadores do pré-tratamento, pois tem influência direta na área de contato e na difusão dos reagentes químicos na estrutura lignocelulósica, parâmetros relacionados aos fenômenos de superfície (RODRIGUES et al., 2017).

Diversas são as rotas tecnológicas exploradas para a produção de combustíveis 2G, porém o processo mais desafiador é, com certeza, o pré-tratamento da biomassa (Figura 12). Os métodos de pré-tratamento referem-se à solubilização e a separação de um ou mais componentes dessa biomassa. Devido à natureza cristalina da celulose, à barreira física formada por ligninas ao redor das fibras celulósicas e à presença das complexas interações entre hemicelulose e celulose dos vegetais e entre esses polissacarídeos e ligninas, o pré-tratamento desse material representa uma etapa imprescindível na rota de produção. À vista disso, ele objetiva separar a matriz de lignina, reduzir a cristalinidade da celulose, aumentar sua fração amorfa e solubilizar a hemicelulose, separando o hidrolisado da celulose, deixando-o mais acessível à hidrólise (CHEMMÉS et al., 2013).

Figura 12: estrutura da lignocelulose antes e depois do pré-tratamento



Fonte: (BALAT, 2011)

Os principais objetivos do pré-tratamento são: reduzir o grau de cristalinidade da celulose, dissociar o complexo celulose-lignina, aumentar a área superficial da biomassa, preservar as pentoses maximizando rendimentos em açúcares e evitar ou minimizar a formação de compostos inibidores do processo, tanto na etapa de hidrólise quanto na etapa de fermentação (RABELO, 2010). De acordo com (PACHECO, 2011), o melhor pré-tratamento é aquele que não desestrutura a celulose e a lignina.

A celulose é então hidrolisada e em seguida fermentada. Esta hidrólise é feita pela ação de enzimas, produzindo glicose. A glicose obtida no processo de hidrólise é fermentada segundo procedimento usual já estabelecido, produzindo etanol. A lignina separada nos tratamentos tem alto potencial calórico, por isso seu destino geralmente é a queima em caldeiras para cogeração de energia, utilizada nos próprios processos do etanol ou comercializada (PACHECO, 2011).

(CHEMMÉS et al., 2013) justifica que o pré-tratamento é uma das principais prioridades para que a rota de processamento de etanol de segunda geração produza um combustível competitivo com o mercado.

Atualmente, há uma grande quantidade de processos de pré-tratamento disponíveis, mas sempre estão classificados como físicos, químicos, biológicos ou de fracionamento por solvente. Cada qual com suas características particulares, temperaturas e pressões adequadas para se obter o melhor resultado (ALVES; MACRI, 2013).

4.5.1 Pré-tratamento físico

Os pré-tratamentos físicos podem ser classificados em redução mecânica e microondas. O primeiro é baseado na redução do tamanho da partícula através de moagem, aumentando o desempenho da enzima pelo aumento da área superficial e pela redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose (OGEDA; PETRI, 2010). Os requisitos de energia para trituração mecânica de materiais agrícolas dependem do tamanho das partículas e do gasto característico da biomassa. Nestas condições, o custo com energia para quebrar as partículas pode tornar o tratamento caro (CHEMMÉS et al., 2013).

O pré-tratamento por explosão a vapor atua tanto quimicamente como fisicamente na transformação do material lignocelulósico e envolve o contato direto da biomassa com vapor saturado a alta pressão, durante 2 a 30 min, seguido de descompressão rápida à condição atmosférica (explosão). Ao longo deste processo, as ligações que asseguram a coesão da biomassa são fragilizadas e em parte quebradas, de forma que, no momento da descompressão, o material é desfibrado com facilidade e assim reduzido a partículas menores, aumentando a superfície de contato e diminuindo a resistência da parede celular à sacarificação (PITARELO, 2013).

Este processo de pré-tratamento pode ser realizado na presença e na ausência de catalisador, sendo que na ausência de catalisador, a denominação é a autohidrólise. Nesta

estratégia, a eficácia do pré-tratamento depende da interação entre fatores como a temperatura, tempo de exposição no reator e teor de umidade do material. O processo com adição de catalisadores (por exemplo SO_2 , CO_2 , H_2SO_4 e H_3PO_4) pode trazer uma remoção mais completa das hemiceluloses, tornando a biomassa mais suscetível à solvatação. Como vantagens, o pré-tratamento por explosão a vapor requer baixo consumo de energia, se comparado aos processos físicos, tem menor impacto ambiental e exige menor investimento de capital (PITARELO, 2013).

4.5.2 Pré-tratamento químico

Os pré-tratamentos químicos diferem-se pelos compostos orgânicos ou inorgânicos utilizados, assim como nos mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e químicas da parede celular, o que resulta em um acesso facilitado da enzima, e conseqüentemente melhores rendimentos. Em sua maioria, esta fase utiliza como substâncias os ácidos, bases ou solventes orgânicos (CHEMMÉS et al., 2013)

O pré-tratamento ácido tem por objetivo romper a estrutura lignocelulósica por meio da solubilização da hemicelulose no meio ácido, o que promoverá um aumento da digestibilidade da celulose nas etapas posteriores. Geralmente os ácidos utilizados são o sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e fosfórico (H_3PO_4), com destaque para o ácido sulfúrico. Já o alcalino envolve o uso de bases, tais como hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e hidróxido de amônio. O uso de um álcali provoca a degradação do éster e das cadeias glicosídicas, resultando na alteração estrutural da lignina, inchaço da celulose e descristalização parcial da celulose e hemicelulose (CHEMMÉS et al., 2013).

(JØRGENSEN; KRISTENSEN; FELBY, 2007) aponta que, ao contrário dos métodos catalisados por ácido, o princípio geral por trás dos métodos de pré-tratamento com bases é a remoção da lignina enquanto a celulose e a maior parte das hemiceluloses ficam retidas no material sólido.

Já o pré-tratamento com solventes orgânicos é utilizado para promover: (1) a deslignificação do material lignocelulósico, através da solubilização da lignina e de parte da hemicelulose, pelo rompimento das ligações de hidrogênio; e (2) melhorar a conversão, aumentando a penetração do solvente e a dissolução da biomassa. Os solventes mais utilizados são etanol, metanol, propanol e acetona (CHEMMÉS et al., 2013). (GOMEZ et al., 2018) definem que, em comparação com o meio aquoso, os solventes

orgânicos desempenham papéis importantes no transporte de hidrogênio, limitando os efeitos de difusão e melhorando o desempenho da reação.

O pré-tratamento com organosolv tem algumas vantagens: (1) facilidade de recuperação dos solventes por destilação; (2) possibilidade de isolar a lignina como um material sólido e os carboidratos como xarope, ambos promissores como insumos químicos. Entretanto, existem algumas desvantagens: (1) os sólidos pré-tratados precisam ser lavados com solvente orgânico antes da lavagem com água, a fim de evitar nova precipitação da lignina dissolvida; (2) solventes orgânicos são sempre caros, por isso devem ser recuperados o máximo possível, o que acarreta aumento no consumo de energia. Além disso, o pré-tratamento com organosolv deve ser realizado sob um controle extremamente rígido e eficiente, devido à volatilidade dos solventes (XUEBING; KEKE; DEHUA, 2009).

O pré-tratamento de expansão de fibra de amônia (AFEX) é um novo processo de pré-tratamento alcalino que cria uma alteração físico-química na macroestrutura lignocelulósica. Uma vantagem desse tipo de pré-tratamento é que a amônia usada durante o processo pode ser recuperada e reutilizada e é possível obter melhores conversões em baixas temperaturas. Esse processo sofre influência de alguns fatores como mistura, menor tempo de residência e transferência de calor (BALAN et al., 2009). Uma característica única do AFEX é a possibilidade de processar material com eficiência, com um teor de matéria seca de mais de 60% e ao contrário da maioria dos outros métodos, nenhuma fração líquida com produtos dissolvidos é gerada, conforme a amônia é evaporada (JØRGENSEN; KRISTENSEN; FELBY, 2007).

No decurso do processo, a amônia penetra na biomassa e reage exotermicamente com a água presente na biomassa, formando hidróxido de amônio. Os íons hidróxido catalisam várias reações termoquímicas dentro da estrutura lignocelulósica. Alguns dos resultados deste pré-tratamento são a descristalização da celulose, despolimerização parcial e remoção dos grupos acetil da hemicelulose, clivagem das ligações do complexo lignina-carboidrato e da ligação C-O-C da lignina e aumento da área de superfície acessível (BALAN et al., 2009).

4.5.3 Pré-tratamento biológico

Os pré-tratamentos biológicos normalmente utilizam fungos e algumas bactérias. Durante o processo, estes microrganismos secretam enzimas extracelulares como lignina

peroxidases e lacases que ajudam a remover uma quantidade considerável de lignina da biomassa (OGEDA; PETRI, 2010). Este método possui como principais vantagens o baixo custo operacional, devido ao menor gasto energético, já que os processos são conduzidos em condições amenas de temperatura e pressão e ausência de necessidade de produtos químicos. Por outro lado, tem-se uma necessidade de monitoramento minucioso do crescimento dos microrganismos, assim como baixas taxas de hidrólise e, conseqüentemente, tempos prolongados de pré-tratamento (MOOD et al., 2013).

Um dos principais desafios encontrados nas tecnologias de pré-tratamento consiste na eficiência energética. Todas as técnicas apresentadas acima, em geral, contam com o princípio de uso de partículas reduzidas e aquecimento do material, etapas que consomem muita energia. Para que uma biorrefinaria seja considerada econômica, o foco maior deve ser na eficiência energética, obtida com o aproveitamento da carga de vapor excedente de outros estágios, e na redução do uso de água, com a operação sendo conduzida com altas concentrações de sólidos (JØRGENSEN; KRISTENSEN; FELBY, 2007).

Após o pré-tratamento, a biomassa é submetida à separação da lignina e da hemicelulose. A lignina é muito difícil de ser tratada quimicamente, e seu papel até aqui se resume a fornecer energia térmica. Quanto à hemicelulose, pode ser hidrolisada sem maiores problemas com as técnicas disponíveis, como será visto a seguir (ROSA; GARCIA, 2009).

4.6 Hidrólise

4.6.1 Hidrólise enzimática

As enzimas são proteínas, ou seja, moléculas orgânicas complexas, que em processos industriais são produzidas e secretadas por bactérias e fungos. São utilizadas amplamente como catalisadores biológicos na produção de etanol amiláceo. Entretanto, a hidrólise da celulose é bem mais complicada, já que envolve a quebra de polímeros mais resistentes, protegidos por materiais resistentes ao ataque químico, como a lignina e a hemicelulose (ROSA; GARCIA, 2009).

As matérias-primas de origem lignocelulósica, discutidas anteriormente, contêm de 20 a 60% de celulose, que pode ser totalmente convertida à glicose, por ação enzimática. Esta molécula se caracteriza por ser um monossacarídeo utilizado pela

maioria dos microrganismos, fazendo dela uma espécie de tijolo para a construção de uma variedade de moléculas, que vai de combustíveis a polímeros (VÁSQUEZ, 2007).

Na primeira etapa do processo enzimático, a biomassa lignocelulósica é pré-tratada com o objetivo de tornar o material mais acessível ao ataque enzimático. Durante o pré-tratamento, a hemicelulose é hidrolisada em um processo semelhante ao primeiro passo da hidrólise com ácido diluído. No segundo passo, a hidrólise propriamente dita, a celulose é quebrada por ação das celulasas, que permitem que o processo seja realizado em condições mais brandas do que a hidrólise ácida. Consequentemente, uma menor quantidade de subprodutos é liberada, o que oferece a vantagem de obter altos rendimentos de açúcares, com pouca degradação. Porém, para atingir uma alta conversão da celulose, é necessário altas concentrações de enzimas, o que aumenta o custo (RABELO, 2010).

A reação química em questão, geralmente, é conduzida nas condições ótimas de pH e temperatura das celulasas. Todavia, há um empecilho importante no processo, que é o acúmulo da glicose e de polissacarídeos, que atuam como inibidores enzimáticos, decorrendo numa hidrólise incompleta da celulose. Uma vez terminada a reação, o resíduo sólido é separado e o sobrenadante é empregado para fermentação (SILVA, 2014). A hidrólise completa de cada fração lignocelulósica busca o aproveitamento integral dos resíduos agroindustriais gerados na cadeia produtiva de um produto específico, o que se enquadra no novo conceito de Biorrefinaria, conferindo valor agregado a estes processos (VÁSQUEZ, 2007).

O consórcio enzimático utilizado na hidrólise da celulose divide-se em três grupos de acordo com seu local de atuação no substrato: as endoglucanases, que são as enzimas responsáveis pela clivagem das ligações internas do polímero celulósico, isto é, pela redução do grau de polimerização, devido à sua fragmentação em oligossacarídeos. O grupo das exoglucanases é constituído pelas celobiohidrolases (CBHs) e pelas glucanohidrolases (GHs). As GHs possuem uma característica particular de hidrolisar as fibras celulósicas, liberando glicose diretamente dos terminais do polímero. As CBHs participam da hidrólise primária da fibra e são responsáveis pela amorfogênese, fenômeno que envolve uma ruptura física do substrato, ocasionando uma desestratificação das fibras pelo aumento das regiões intersticiais. As β -glucosidases têm a propriedade de hidrolisar celobiose e oligossacarídeos solúveis na glicose. Assim como as CBHs, também são reportadas por sofrerem inibição por seu produto de hidrólise (VÁSQUEZ, 2007).

Durante a hidrólise de substratos insolúveis, são observados dois fenômenos: a adsorção das celulasas na superfície do substrato celulósico e a hidrólise da celulose em açúcares fermentáveis. A seguir, são apresentadas as etapas decorrentes da hidrólise de um substrato celulósico pelas enzimas celulásicas (VÁSQUEZ, 2007):

1. difusão das enzimas celulasas para a localização do substrato celulósico;
2. adsorção do complexo de enzimas aos sítios disponíveis no substrato;
3. formação de um complexo ativo celulasas-substrato;
4. hidrólise das ligações glicosídicas da celulose;
5. difusão dos produtos de hidrólise para o meio líquido;
6. dessorção do complexo celulásico do substrato hidrolisado.

Importante frisar que a fermentação das pentoses geradas a partir da hemicelulose requer microrganismos específicos, e é uma barreira a ser superada, principalmente em escala industrial. Já a situação da celulose é o contrário: a hidrólise é muito difícil, enquanto a fermentação de seu produto (as hexoses) está bem difundido há anos (ROSA; GARCIA, 2009).

O barateamento das enzimas e o desenvolvimento de espécies nacionais estão entre os fatores mais importantes para a rede do etanol celulósico no Brasil. Além das leveduras, microrganismos capazes de fermentar as pentoses também são essenciais à essa rede (LORENZI, 2018).

4.6.2 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida é a tecnologia mais avançada, enquanto a hidrólise enzimática é vista como a tecnologia com maior chance de viabilizar a produção do etanol 2G. Uma melhor utilização dos carboidratos em materiais lignocelulósicos é obtida quando a hidrólise é realizada em duas etapas. A primeira etapa é realizada em condições que priorizam a hidrólise da hemicelulose, e a conversão da celulose em glicose ocorre em uma segunda etapa (MUSSATTO et al., 2010).

Na hidrólise com ácido concentrado, a hemicelulose e celulose presentes na biomassa são quebradas, em baixas temperaturas (menores que 100°C), usando soluções aquosas de ácidos fortes, como H₂SO₄, HCl e H₃PO₄. A principal desvantagem dessa técnica é a necessidade de equipamentos altamente resistentes a corrosão, aumentando assim o custo do produto. Tipicamente, a fração da hemicelulose é hidrolisada mais

rapidamente que a fração de celulose, e os monossacarídeos liberados são expostos no meio reacional por muito tempo, o que leva a degradação e perda desses açúcares. A recuperação do ácido no processo é essencial por razões econômicas e ambientais (RABELO, 2010).

Na hidrólise ácida diluída, o ácido sulfúrico diluído é misturado à biomassa para hidrolisar a hemicelulose em xilose e outros açúcares. O ácido diluído une-se a biomassa e a pasta formada é mantida a uma temperatura que varia de 120°C a 220°C, por pouco tempo. Assim, a fração hemicelulósica da parede celular da planta é despolimerizada, o que traz um aumento da digestibilidade da celulose nos sólidos residuais (CHANDEL et al., 2007).

(RABELO, 2010) indica que, devido às altas temperaturas, uma quantidade considerável de açúcares e lignina solúvel é degradada, levando à inibição durante o processo de fermentação. E essa acaba sendo uma limitação da hidrólise ácida diluída. Se temperaturas mais altas (ou tempo de residência mais longo) forem aplicadas, os monossacarídeos derivados da hemicelulose irão degradar e dar origem a inibidores de fermentação como furano, ácidos carboxílicos e fenóis (CHANDEL et al., 2007).

A hidrólise alcalina permite a saponificação de ligações éster, que ocorrem entre xilanas e entre xilana e lignina, permitindo a desestruturação e extração de uma dessas frações (lignina e hemicelulose), ao mesmo tempo em que é reduzida a cristalinidade das fibras de celulose (VÁSQUEZ, 2007). Essa variação da hidrólise proporciona baixos rendimentos na liberação de açúcares e grandes volumes de efluentes. Entretanto, podem ser realizados em diferentes temperatura e tempo, de acordo com a biomassa (GUILHERME, 2014).

A seguir, um comparativo entre os tipos de hidrólise do processo 2G:

Tabela 4: Comparação entre hidrólise ácida e enzimática

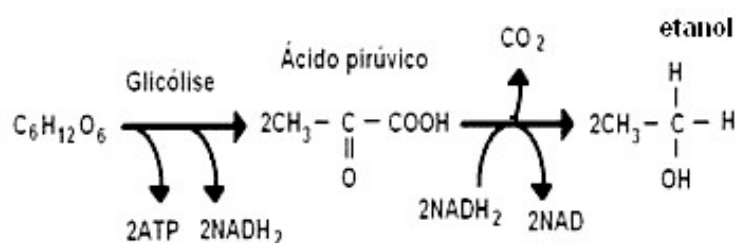
Variável	Hidrólise ácida	Hidrólise enzimática
Necessidade de pré-tratamento	Depende	Necessário
Condições de temperatura e pressão	Abruptas	Amenas
Formação de subprodutos inibidores	Provável	Não há
Velocidade de reação	Rápida	Lenta
Rendimento	Baixo	Alto

Fonte: adaptado de (MONTES, 2017)

4.7 Fermentação dos hidrolisados lignocelulósicos

A fermentação é um processo de obtenção de energia utilizado por algumas bactérias e leveduras. Como demonstrado na Figura 13, ela se inicia com a glicólise - ruptura da molécula de glicose - em piruvato, que em seguida é transformado em algum outro produto, como o álcool etílico ou lactato, definindo fermentação alcoólica ou láctica, respectivamente. Na primeira reação, o piruvato sofre a descarboxilação em uma reação irreversível catalisada pela enzima piruvato descarboxilase. Na segunda reação, devido a ação da enzima álcool desidrogenase, o acetaldeído é reduzido a etanol, na presença do NADH - transportador de elétrons hidrossolúveis. Portanto, a levedura transforma glicose em etanol e gás carbônico, e não em lactato (TURA, 2013).

Figura 13: fermentação alcoólica



Fonte: (DE OLIVEIRA, 2008)

O processo de fermentação alcoólica é a via mais importante de obtenção de etanol, tanto para a produção de etanol 1G, quanto 2G. O microrganismo mais empregado na fermentação alcoólica é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, devido à sua capacidade de assimilar facilmente a glicose. Este microrganismo converte facilmente a glicose em etanol e gás carbônico e apresenta alta tolerância ao etanol. Por outro lado, ele só consome as hexoses celulósicas, como a glicose e a manose, mas não as pentoses hemicelulósicas, como a xilose e a arabinose (TURA, 2013). Cepas de *S. cerevisiae* fermentadoras de pentose estão sendo concebidas usando várias estratégias de engenharia metabólica, como a introdução de genes codificadores de vias para a xilose e arabinose de bactérias e fungos (MUSSATTO et al., 2010).

Após a conclusão do processo, o meio fermentado é destilado em uma ou mais etapas em colunas de destilação. O etanol destilado pode ser então desidratado, com a utilização de peneiras moleculares, por exemplo, que retiram o restante da água presente,

produzindo etanol anidro, com 99,6 % em volume de etanol, ou vendido na sua forma azeotrópica, com cerca de 95 % em volume de etanol (CINELLI, 2012).

A seguir, um comparativo entre as fermentações dos processos de primeira e segunda geração.

Tabela 5: comparativo entre fermentações de 1ª e 2ª gerações

	Fermentação 1G	Fermentação 2G
Matéria-prima	Caldo da cana	Bagaço e palha
Açúcares fermentados	Hexoses	Hexoses e pentoses
Tecnologias	Convencional	Avançada
Inibição	Baixa	Média
Tempo de reação	Baixo	Médio
Enzimas	Ausentes	Presentes
Consumo de energia	Baixo (autossuficiente)	Alto

Fonte: autoria própria

4.7.1 Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF)

Os processos de hidrólise enzimática da celulose e posterior fermentação da glicose liberada vem sendo estudados sob diferentes estratégias de processamento, as quais possuem características diferentes quanto ao tipo de processo e ao desempenho das enzimas celulásicas (VÁSQUEZ, 2007).

No processo de Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF, sigla em inglês para *Separated Hydrolysis and Fermentation*), a hidrólise da celulose e a fermentação da glicose são realizadas em reatores diferentes. As principais vantagens dessa técnica são a fácil reciclagem das células, uma vez que não existe matéria-prima em suspensão durante a fermentação, e a possibilidade de a hidrólise e a fermentação serem conduzidas em suas condições ótimas. A temperatura ótima das celulasas está entre 45°C e 50°C, a depender do microrganismo produtor, ao passo que a temperatura ótima para a maioria dos microrganismos produtores de etanol está entre 30°C e 37°C (SANTOS, 2012).

Em contrapartida, a estratégia SHF apresenta como desvantagens: (1) o acúmulo dos açúcares glicose e celobiose liberados na hidrólise; e (2) redução na conversão final de glicose, devido à adsorção de parte do açúcar no sólido residual da hidrólise (CASTRO; PEREIRA JR., 2010). Outro fato complicador diz respeito à possibilidade de contaminação, devido ao longo tempo reacional e a disponibilidade de solução como substrato para microrganismos indesejados (SANTOS, 2012).

No que se refere à eficiência da hidrólise da celulose, as estimativas indicam que é possível conseguir de 75% a 80% na configuração SHF. Isso significa, por exemplo, que 1 tonelada de bagaço seco (37% de celulose) permitiria a obtenção de 300 a 350 litros de etanol, considerando 90% de eficiência na fermentação (ROSA; GARCIA, 2009).

4.7.2 Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)

Os processos em uma única etapa podem se dividir em dois grupos: (1) sacarificação e fermentação simultânea (SSF, sigla em inglês para *Simultaneous Saccharification and Fermentation*), no qual se empregam celulasas provenientes de um microrganismo celulósico, junto a um microrganismo produtor de etanol; e (2) conversão direta pelo microrganismo (CBP), processos nos quais o mesmo microrganismo produz as enzimas e realiza a fermentação (RABELO, 2010).

No grupo da SSF, a hidrólise e a fermentação ocorrem no mesmo reator, sendo realizada enzimaticamente a hidrólise da macromolécula, evitando a formação de inibidores, e possibilitando o sinergismo com o microrganismo fermentador. Em etapas separadas são realizadas a clivagem e hidrólise da hemicelulose, assim como a fermentação dos açúcares gerados neste processo (SILVA, 2014).

A redução da inibição pelo produto é a principal vantagem destes processos, já que a presença de microrganismos fermentativos junto com as enzimas celulolíticas reduzem o acúmulo de açúcar no fermentador. Por este motivo, consegue-se maiores taxas de hidrólise e porcentagens de conversão em comparação ao processo SHF, sendo necessária uma menor quantidade de enzimas para se obter um aumento de rendimento de etanol. Já a principal desvantagem está relacionada com as condições ótimas de pH e temperatura nas etapas de hidrólise e fermentação, sendo recomendável a utilização de microrganismos termotolerantes que realizem os processos em uma única etapa (RABELO, 2010). (NUNES et al., 2013) acrescenta que há também o fator da agitação durante a sacarificação, que requer uma condição intermediária, sendo essa por volta de 150 rotações por minuto (rpm).

As enzimas empregadas no processo também são produzidas separadamente. Elas têm como função a hidrólise da celulose até os monômeros de glicose. A glicose produzida inibe as enzimas β -glucosidases que, por sua vez, interrompem o processo hidrolítico. O microrganismo, ao consumir esta glicose, reativa o processo enzimático e é obtido o produto desejado na fermentação (SILVA, 2014).

Os processos em SSF têm, geralmente, um menor tempo de operação e por consequência, uma maior produtividade, mas em relação ao maior rendimento, isso depende. A combinação das duas etapas resulta em um menor custo e reduz o risco de contaminação por outros microrganismos. O sistema SSF apresenta a vantagem de se consumir todos os açúcares presentes no meio (glicose e xilose), ou pelo menos a glicose (GUILHERME, 2014). A SSF consegue evitar a inibição da celulase pela glicose resultante da hidrólise, no entanto, não evita a inibição causada pela celobiose, já que as leveduras industriais que fermentam glicose não conseguem fermentar celobiose (RABELO, 2010).

4.7.3 Sacarificação e cofermentação simultâneas (SSCF)

Outro formato possível é a sacarificação e cofermentação simultâneas (SSCF, sigla em inglês para *Simultaneous Saccharification and CoFermentation*), onde a hidrólise da celulose e da hemicelulose, a fermentação das hexoses e a fermentação das pentoses se dão todas, simultaneamente, no mesmo reator, embora a produção de enzimas ainda seja em um outro reator. Esta configuração deve ser o foco de desenvolvimento para o médio prazo e depende do desenvolvimento de uma combinação de microrganismos que fermentem ambos os açúcares (LORENZI, 2018).

Para que essa consolidação seja possível, não há a separação entre o hidrolisado hemicelulósico e a celulose após o pré-tratamento. Dessa forma, enquanto a celulose passa pelo processo de sacarificação e posterior fermentação, os açúcares oriundos da hemicelulose são fermentados (AGUIAR, 2017).

4.7.4 Bioprocesso consolidado (CBP)

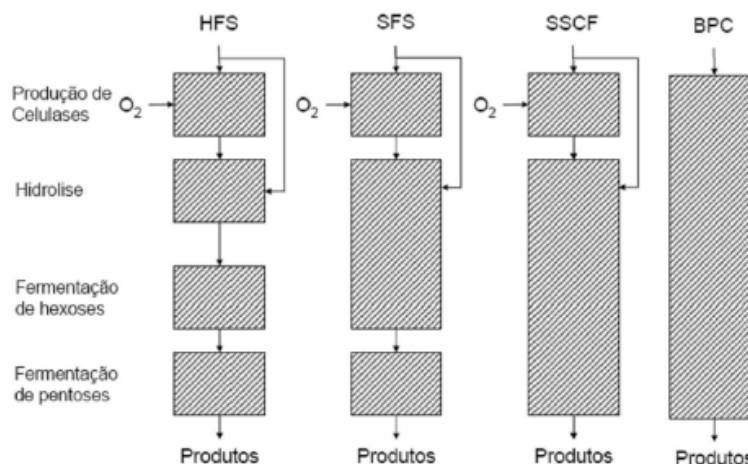
A maior contribuição de novas enzimas para o avanço da tecnologia residirá, provavelmente, em permitir a realização de diferentes operações no mesmo reator, isto é, aumentar a integração do processo (ROSA; GARCIA, 2009).

Neste contexto, a forma mais integrada de condução das reações de conversão, nomeada Bioprocesso Consolidado (CBP, sigla em inglês para *Consolidated Bioprocess*), apresenta as 4 transformações biológicas (produção de enzimas, hidrólise da celulose e hemicelulose, fermentação de hexoses e pentoses) acontecendo em um mesmo equipamento, combinado a um pré-tratamento de termo-hidrólise. O grande desafio no

desenvolvimento desse processo é encontrar a sinergia ideal entre enzimas e microrganismos (LORENZI, 2018).

Na Figura 14, é possível observar a total unificação dos processos no CBP, enquanto nos outros processos, isso acontece em menor grau.

Figura 14: Comportamento em estágios das 4 tecnologias



Fonte: (GUILHERME, 2014)

Algumas vantagens do processo CBP são a redução do capital de investimento, eliminação de utilidades ligadas a produção de enzimas, redução do número de tanques para sacarificação e fermentação, diminuição do volume de matéria-prima para os processos reacionais e mitigação do risco de contaminação pelo aumento da conversão da glicose em etanol (HASUNUMA; KONDO, 2012).

Embora o uso de microrganismos recombinantes requeira custo de investimento para sua separação física, o CBP apresenta um importante benefício, a eliminação da fase de produção das enzimas. As principais desvantagens e causas do baixo rendimento do CBP estão relacionadas à diferença de temperatura ótima entre a sacarificação e a fermentação, à formação de subprodutos, à baixa tolerância do microrganismo ao etanol e ao crescimento limitado do microrganismo nos hidrolisados, devido a toxicidade do meio (RABELO, 2010).

Como estratégia alternativa para o desenvolvimento de cepas de leveduras celulolíticas, a engenharia de superfície celular, que permite a exibição de vários tipos de proteínas funcionais em superfícies de células microbianas sem perda de suas funções, é uma tecnologia promissora que reduz a necessidade de celulase (HASUNUMA; KONDO, 2012).

5 CONCLUSÃO

A diversificação da matriz energética mundial tornou-se fundamental em virtude da crescente demanda por energia. Sendo assim, o desenvolvimento econômico dos países que possuem a agroindústria do etanol consolidada, tem sido voltado para a obtenção de biocombustíveis sem aumento da área plantada. Isso é possível quando subprodutos do agronegócio em geral, passam a ter aplicação como insumos industriais, a chamada biorrefinaria. E são justamente esses dois fatores que concedem ao Brasil uma posição de destaque na produção de etanol 2G: um agronegócio forte e uma agroindústria do etanol 1G bem estabelecida (EMBRAPA, 2016).

Apesar do progresso substancial na pesquisa e desenvolvimento do etanol celulósico, para que a celulose seja utilizada em larga escala e a nível competitivo, alguns desafios ainda precisam ser superados, tais como (MUSSATTO et al., 2010):

- Desenvolvimento de uma etapa de hidrólise adequada e economicamente viável;
- Reduzir o consumo de energia para o pré-tratamento da biomassa;
- Melhoria na taxa de conversão e rendimento dos açúcares hemicelulósicos;
- Recuperação de produtos do pré-tratamento e tratamento de águas residuais;
- Desenvolvimento de microrganismos capazes de metabolizar uma quantidade máxima de pentose e hexose e, em paralelo, suportar o estresse causado pelos inibidores;
- Manter uma maior estabilidade no desempenho de microrganismos geneticamente modificados em operações de fermentação em escala comercial;
- Combinar as condições ótimas de temperatura num sistema que seja econômico.

Questões curiosas perduram, por exemplo, sobre como os polissacarídeos e a lignina são sintetizados, como a composição celular é regulada e relacionada às funções da parede celular. Para isso, várias enzimas precisam ser identificadas e correlacionadas aos genes. Após essa fase, a produtividade e a conversão poderão ser aumentadas pela alteração de aspectos no crescimento das plantas. E então, para acompanhar o avanço microbiológico, são necessárias técnicas avançadas de análise de imagem para a caracterização da parede celular *in natura* e após os pré-tratamentos, de forma a esclarecer a interação da lignina com os outros polímeros (EMBRAPA, 2016).

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, H. **Produção De Etanol De Segunda Geração**. 2017. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2017.
- ALVES, J. M. B.; MACRI, R. DE C. V. **Etanol de segunda geração: estudo materiais lignocelulósicos e aplicações da lignina**. 2013.
- ANP. **Biocombustíveis**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>
- ANP. **Biometano**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biometano>.
- ANP. **Biodiesel**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>.
- ANP. **Biocombustíveis de Aviação**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biocombustiveis-de-aviacao>.
- ANP. **Etanol**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol> 2016d.
- ANP. **Informações de mercado**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol/informacoes-mercado-etanol>.
- BALAN et al., V. Lignocellulosic Biomass Pretreatment Using AFEX. **Methods in molecular biology**, v. 581, p. 61-77, 2009. DOI 10.1007/978-1-60761-214-8_5
- BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review**. 2011.
- BNDES. **Etanol 2G: inovação em biocombustíveis**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2016. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/etanol-2g-inovacao-biocombustiveis>.
- BNDES. **Os biocombustíveis e a transição para o setor de transportes de baixo carbono**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2017. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/biocombustiveis-transportes-baixo-carbono>.
- CASTRO, A.; PEREIRA JR., N. **The application of cellulases in agroindustrial hydrolysis**. v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CHANDEL, A. K. et al. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. **Biotechnology and molecular biology review**, v. 2, n. 1, p. 14–32, 2007.

CHEMMÉS, C. S. et al. **Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração**. 2013.

CINELLI, B. A. **Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial**. v. 66, n. 2, p. 37–39, 2012.

CORRÊA, C. B. **Parcerias estratégicas tecnológicas em projetos de etanol celulósico: oportunidades e desafios para as firmas nacionais**. 2014 - Dissertação (Pós-Graduação em Poítica Científica e Tecnológica), Universidade Estadual De Campinas. Campinas. 2014

DE OLIVEIRA, E. M. **Bioquímica do queijo e iogurte**. 2008.

DOS REIS, C. V. **Produção heteróloga, caracterização biofísica e estrutural de xilose isomerases visando potenciais aplicações na fermentação pentoses**. 2017 - Tese (doutorado em física), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

EMBRAPA. **Contextualização, mercado e gargalos de P&D do etanol lignocelulósico**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, p. 35, 2016. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1054229/contextualizacao-mercado-e-gargalos-de-pd-do-etanol-lignocelulosico>.

EPE. **Relatório Síntese: BEN 2020 - ano base 2019**. Empresa de Pesquisa Energética, p. 73, 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>

EPE. **Oferta de Biocombustíveis**. Empresa de Pesquisa Energética, Plano Decenal de Expansão de Energia 2026, p. 195–214, 2017.

GOMEZ, I. J. et al. Nitrogen-doped Carbon Nanodots for bioimaging and delivery of paclitaxel. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 35, p. 1–22, 2018. DOI: 10.1039/x0xx00000x

GUILHERME, A. D. A. **Estudo experimental e modelagem do processo de sacarificação e fermentação simultânea utilizando bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol**. 2014 - Tese (doutorado em engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

HASUNUMA, T.; KONDO, A. Consolidated bioprocessing and simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol with thermotolerant yeast strains. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 9, p. 1287–1294, 2012.

IEA. **Data and statistics**. International Energy Agency, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy>

supply&indicator=TPESbySource.

IEA. **Data and statistics**. International Energy Agency, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=BRAZIL&fuel=Energy supply&indicator=TPESbySource>.

JARDINE, J. G.; DISPATO, I.; PERES, M. R. Considerações sobre o bioetanol lignocelulósico para subsidiar a elaboração de conteúdo da árvore do conhecimento agroenergia. **Embrapa Informática Agropecuária, Documentos 95**, p. 10-28, 2009.

JØRGENSEN, H.; KRISTENSEN, J. B.; FELBY, C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 1, n. 2, p. 119–134, 2007.

KOHLHEPP, G. Análise da Situação da Produção de Etanol e Biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.

LORENZI, B. R. **Etanol de Segunda Geração no Brasil: política e translações**. 2018. p. 186, Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

MACHADO, L. G. DE L.; COSTA, J. C. **Estudo do Mercado do Etanol de 2ª Geração no Brasil**. 2020. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Resenha Energética Brasileira. Oferta e Demanda de Energia. Instalações Energéticas. Energia do Mundo. **Resenha energética brasileira ano base 2019**, p. 32, 2020.

MONTEIRO, M. F.; ROSA, H. A.; REIS, A. C. C. DOS S. Produção de etanol de primeira e segunda geração. **Seminário Engenharia de Energia na Agricultura**, n. 5, p. 211–217, 2016.

MONTES, A. C. R. **Avaliação do processo de obtenção de etanol de 2ª geração utilizando bagaço de cana**. 2017. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e Sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483–1490, 2013.

MURPHY, J.; MCCARTHY, K. **Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland**. 2005.

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

NOGUEIRA, L. A. H.; MACEDO, I. C. Biocombustíveis. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Parcerias Estratégicas**, v. 9, n. 19, Brasília, 2004.

NOVACANA. **Custo de produção estimado do etanol celulósico nas 6 maiores usinas do mundo**, 2016. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/etanol/2->

geracao-celulose/custo-producao-etanol-celulosico-usinas-mundo-150316

NOVACANA. **Dilema do Etanol 2G** : os desafios da matéria-prima celulósica. p. 2–3, 2017. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/dilema-etanol-2g-desafios-materia-prima-celulosica-260117>

NOVACANA. **Usina de E2G da Raízen deve atingir capacidade máxima em 2019/20**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/usina-e2g-raizen-capacidade-maxima-2019-20-190318>>.

NUNES, R. DE M. et al. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, v. 14, n. 22, p. 135–150, 2013.

NYKO, D.; GARCIA, J. A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada. **BNDES Setorial**, v. 32, p. 5–48, 2010.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Biomass enzymatic hydrolysis. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.

PACHECO, T. F. Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração?. **Circular Técnica 04**, v. 1, p. 6, 2011.

PITARELO, A. P. et al. Effect of moisture content in the steam treatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1502–1509, 2012.

PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. Tese (doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Campinas, 2010.

RODRIGUES, C. et al. Materiais lignocelulósicos comercial, como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. *In*: RESENDE, R. R. (org.). **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria**: fundamentos e aplicações, Blucher, 2017, p. 284-305.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, v. 32, p. 117–156, 2009.

SANTOS, D. D. S. DOS. Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica. **Tpqb.Eq.Ufrj.Br**, p. 218, 2012.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SILVA, J. A. DA. **Catálise enzimática na produção de etanol de segunda geração.** 2016. Dissertação (graduação em Química) - Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2016.

SILVA, I. D. S. **Pré-tratamento alcalino do bagaço de cana-de-açúcar em Reator de Leito Fixo Percolado:** avaliação do efeito da temperatura e concentração de NaOH na digestibilidade enzimática do material. 2014. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** 2010. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SIQUEIRA, L. A. D. M. **Aromáticos renováveis a partir da pirólise flash da lignina kraft.** 2018. Dissertação (Graduação em Química do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

TURA, Â. **Fermentação de açúcares liberados de biomassas lignocelulósicas pré-tratadas com líquidos iônicos para produção de etanol.** 2014. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia De Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

VÁSQUEZ, M. P. **Desenvolvimento de processo de hidrolise enzimática e fermentação simultâneas para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar.** 2007. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

XUEBING, Z.; KEKE, C.; DEHUA, L. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, n. 5, p. 815–827, 2009.
DOI: 10.1007/s00253-009-1883-1