



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



OS DESAFIOS DA PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL

Andresa da Silva Tavares

Orientador: Profa. Dra. Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros

Uberlândia – MG

2019



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



OS DESAFIOS DA PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL

Andresa da Silva Tavares

**Orientador: Profa. Dra. Larissa Nayhara
Soares Santana Falleiros**

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

Uberlândia – MG

2019

Andresa da Silva Tavares

Os desafios da produção de etanol 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 curso de Engenharia Química.

Uberlândia, 20 de dezembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros
(Orientadora – FEQUI/UFU)

Profa. Thamayne Valadares de Oliveira
(FEQUI/UFU)

M. Sc. Carla Cristina Sousa
(Doutoranda PPGEQ/UFU)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e a meus
amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me manter firme e me iluminar durante todo o tempo de graduação.

Agradeço também a minha família e ao meu namorado pelo apoio, incentivo e paciência durante toda a minha trajetória, e por serem minha grande motivação para alcançar meus objetivos.

A minha orientadora, Profa. Dra. Larissa, pelo apoio, compreensão, compartilhamento de experiências e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, por acreditarem no meu potencial e transformarem a minha graduação numa grande experiência de vida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	11
3. FUNDAMENTOS.....	12
3.1. Etanol.....	12
3.2. Histórico	14
3.3. Processo de Produção de Etanol	17
4. DESENVOLVIMENTO	21
4.1. Avaliação de Matérias-Primas	21
4.1.1. Cana-de-açúcar	22
4.1.2. Milho	25
4.1.3. Beterraba.....	27
4.1.4. Bagaço de Cana-de-açúcar (Etanol de 2ª Geração).....	28
4.2. Aprimoramento da Fermentação	33
4.2.1. Etanol VHG	33
4.2.2. Leveduras de características flocculantes	34
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emissões de poluentes segundo o combustível utilizado, considerando como 100% a emissão usando a gasolina pura.....	14
Figura 2: Comparativo do aumento no consumo de etanol hidratado com a queda no consumo de gasolina	16
Figura 3: Processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	17
Figura 4: Batelada alimentada	20
Figura 5: Esquema de colunas de destilação para produção de álcool hidratado.....	21
Figura 6: Estrutura da biomassa da cana-de-açúcar.....	23
Figura 7: Forma de colheita de cana-de-açúcar	24
Figura 8: Estrutura do milho.....	25
Figura 9: Efeito do pré-tratamento no material lignocelulósico.....	29
Figura 10: Fluxo geral do processo de produção de etanol de segunda geração.....	32
Figura 11: Células floculantes de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> observadas a olho nu	35

RESUMO

Para enfrentar os desafios relacionados à escassez dos combustíveis fósseis e seus impactos ambientais, o uso de combustíveis provenientes de fontes renováveis tem se tornado cada vez mais comum, gerando um aumento na demanda a cerca dos mesmos, mais conhecidos como biocombustíveis. Neste contexto, o Brasil recebe destaque por sua larga produção de etanol, que é predominantemente produzido a partir da cana-de-açúcar, através da fermentação alcoólica, que permite uma produção de qualidade, reduzindo a emissão de gases contribuintes para o aumento do efeito estufa, diferente dos combustíveis fósseis que além da emissão de poluentes atmosféricos, acompanham o agravante de ser uma fonte de energia não-renovável. Tais fatores têm despertado interesse no levantamento dos desafios inerentes à produção de tal biocombustível, bem como as inovações tecnológicas para o processo, de modo que se possa potencializá-lo em aspectos produtivos, econômicos e de sustentabilidade ambiental. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo realizar uma revisão bibliográfica à cerca dos desafios da produção de etanol no Brasil, dando ênfase na avaliação de matérias-primas da produção de etanol de primeira e segunda geração, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, o trigo, o bagaço da cana-de-açúcar, entre outros, e também na redução de resíduos, como a vinhaça, também conhecida como vinhoto, que é um resíduo proveniente da destilação, na qual sua redução constitui um grande desafio para a indústria sucroalcooleira. Assim, será realizado um panorama geral da atual produção de etanol no Brasil, seguida de uma avaliação das matérias-primas, das novas tecnologias à respeito destas, e de tecnologias de aprimoramento do processo de fermentação.

Palavras-chave: Etanol, desafio, produção.

ABSTRACT

To address the challenges related to the scarcity of fossil fuels and their environmental impacts, the use of fuels from renewable sources has become increasingly common, generating an increase in demand around them, better known as biofuels. In this context, Brazil stands out for its large production of ethanol, which is predominantly produced from sugarcane, through alcoholic fermentation, which allows for a quality production, reducing the emission of contributing gases to increase the greenhouse effect. Unlike fossil fuels which, in addition to the emission of air pollutants, accompany the aggravation of being a non-renewable energy source. Such factors have aroused interest in surveying the challenges inherent in the production of such biofuel, as well as technological innovations for the process, so that it can be enhanced in productive, economic and environmental sustainability aspects. Thus, this paper aims to carry out a literature review on the challenges of ethanol production in Brazil, emphasizing the evaluation of raw materials from first and second generation ethanol production, such as sugarcane, corn, sugar beet, wheat, sugarcane bagasse, among others, and also in the reduction of waste, such as vinasse, also known as vinhoto, which is a distillation residue, in which its reduction constitutes a big challenge for the sugar and alcohol industry. This will provide an overview of the current ethanol production in Brazil, followed by an assessment of the raw materials, the new technologies concerning them, and technologies for improving the fermentation process.

Keywords: Ethanol, challenge, production

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural, são muito utilizados como fonte de energia, porém são provenientes de fontes não-renováveis, o que torna-os escassos, e também causam grande impacto ambiental, como a emissão de aproximadamente 82% dos gases do efeito estufa, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, entre outros (SANTOS et al., 2012).

Além disso, estes combustíveis também sofrem constantes oscilações de preço, uma vez que parte do que é consumido é importado do Oriente Médio, que vive inúmeros conflitos políticos (GONÇALVES et al., 2011).

Dessa forma, os biocombustíveis, definidos segundo a Lei nº 11.097 de 2005 como combustíveis originados de biomassa renovável com condições de substituir totalmente ou parcialmente os combustíveis fósseis, têm sido explorados em larga escala no Brasil como alternativa para atender a demanda crescente por matrizes energéticas mais sustentáveis, e por isso, cada vez mais se faz necessária a busca de soluções para os desafios atrelados à indústria dos biocombustíveis, mais especificamente a indústria do etanol, visando potencializar sua produção.

O etanol, segundo Santos et al. (2012), após sua queima gera emissões gasosas cerca de 60% menores quando comparadas às emissões resultantes da queima de gasolina, permitindo a redução da poluição, movimentando o mercado nacional e a diminuindo a dependência dos recursos não-renováveis.

Além disso, o mesmo possui vasta opção de matérias-primas, a partir das quais pode ser produzido através de açúcares, como a cana-de-açúcar e beterraba, de amiláceos, como trigo, grãos ou milho, ou de matérias-primas lignocelulósicas, resultando no etanol de segunda geração, que pode ser produzido a partir do bagaço ou da palha da cana-de-açúcar.

As matérias-primas amiláceas, segundo Manochio (2014), precisam passar por processos capazes de transformar o amido em açúcares que deverão ser fermentados para formar o etanol, já as matérias-primas açucareiras já contêm o açúcar em sua biomassa, passando apenas por um processo de extração.

O etanol de segunda geração é proveniente de materiais lignocelulósicos que são compostos por celulose, hemicelulose e lignina. O uso do bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima, possibilita o aumento da produtividade por hectare de cana plantado, por usar um subproduto do processo de primeira geração, que é o processo de produção de etanol a partir de caldo ou melaço de cana. Além disso, necessita de passar por um pré-tratamento e hidrólise

antes da fermentação e destilação, com o objetivo de transformar a hemicelulose e celulose em açúcares fermentecíveis (MIGUEL, 2013; PACHECO, 2011).

No Brasil, a produção de etanol se dá majoritariamente a partir da cana-de-açúcar, uma vez que a mesma possui rendimento energético satisfatório, e pelo fato do Brasil ser, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o maior produtor de tal matéria-prima do mundo, possuindo como vantagens os menores custos de produção tanto em açúcar, quanto em etanol, liderando o mercado competitivo (CONAB, 2018; SALLA et al., 2009).

O etanol produzido a partir da cana-de-açúcar é obtido através da fermentação do açúcar extraído da matéria-prima, sendo que a grande maioria das usinas também produzem açúcar, realizando a fermentação tanto no caldo, quanto no melaço, aproveitando o sub-produto gerado no processo de cristalização da sacarose na produção de açúcar (ANDRIETTA et al., 2006).

Assim, cada vez se faz mais necessária a busca pela solução dos desafios inerentes à produção de etanol, para atender o mercado em potencial e reduzir a dependência de combustíveis fósseis (AMORIM et al., 2011).

Portanto, serão discutidos os principais desafios atrelados à produção deste combustível, bem como novas tendências para o processo, abordando diferentes tipos de matérias-primas e alternativas de aprimoramento da fermentação alcoólica.

2. OBJETIVOS

Devido à crescente demanda por combustíveis, a movimentação econômica gerada no Brasil pela produção de etanol e através dos fundamentos explanados, se faz necessário entender os desafios inerentes à produção deste combustível. Assim, o presente trabalho tem por objetivo realizar uma revisão dos desafios vivenciados pela indústria de etanol no Brasil com foco nas novas tendências de produção, como diferentes matérias-primas e aprimoramento da fermentação, à fim de externar a relevância dos estudos da bibliografia apresentada.

Para abordagem do assunto apresentado, os objetivos específicos são definidos como:

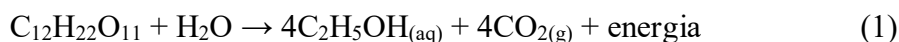
- Realizar uma avaliação das matérias-primas disponíveis para produzir etanol;
- Evidenciar as inovações e melhorias no processo de fermentação;
- Avaliar o processo de produção atual em comparação às inovações e perspectivas futuras de produção.

3. FUNDAMENTOS

3.1 Etanol

O etanol, também conhecido como álcool etílico, é composto por dois carbonos, cinco hidrogênios e uma hidroxila (C₂H₅OH). Além disso, este é produzido majoritariamente através da fermentação de açúcares, apesar de também existir a produção sintética a partir de eteno, que é um composto derivado do petróleo (BNDES, 2007).

A matéria-prima mais comum no Brasil é a cana-de-açúcar, onde o açúcar é extraído, em geral, através de moendas e o caldo resultante ou o melaço, é fermentado posteriormente através da reação química global, representada pela Equação 1, que converte sacarose e água, em etanol e dióxido de carbono (AGUIAR, 2017).



O melaço é um subproduto da produção de açúcar que é empregado na fermentação alcoólica das usinas com destilarias anexas, que recebem este nome pelo fato de possuir uma produção integrada entre a fabricação de açúcar e etanol, sendo a maioria das instalações agroindustriais deste segmento que, segundo Bernal e Santos (2015), resultam em 60% do total no ano de 2015.

Já as destilarias autônomas são produtoras somente de etanol e fermentam diretamente o caldo, porém, estas não são tão comuns, já que o melaço possui cerca de 90% de BRIX (concentração de sólidos solúveis, ou seja, concentração de açúcares) e apresenta elementos que auxiliam no processo, reduzindo a quantidade de nutriente necessária (ANDRIETTA et al., 2006).

A fermentação de açúcares acompanhou toda a evolução da indústria do etanol, dando origem à dois tipos de produto, sendo eles o etanol de primeira e de segunda geração, que diferem no tipo de matéria-prima empregada, uma vez que o etanol de primeira geração advém de açúcares, de amido ou óleo vegetal e o etanol de segunda geração é proveniente de materiais lignocelulósicos, como o bagaço da cana-de-açúcar (MIGUEL, 2013).

O etanol de primeira geração, segundo Bernardo Neto (2009), tem a cana-de-açúcar como matéria-prima principal pelo fato do Brasil possuir vasto mercado e experiência na exploração deste tipo de cultura e também pelo rendimento energético satisfatório. Neste processo, a sacarose transforma-se em glicose e frutose, através de uma hidrólise realizada por microrganismos que usam estes açúcares como fonte de energia, originando etanol e dióxido de carbono.

O etanol de segunda geração envolve um processo mais complexo, uma vez que os materiais lignocelulósicos são compostos pelos polímeros celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose pode ser convertida em açúcares de cinco carbonos, chamados pentoses, enquanto a celulose pode ser hidrolisada em açúcares de 6 carbonos, como a glicose (MIGUEL, 2013).

O interesse nesta tecnologia, advém do aumento de produção por hectare de cana-de-açúcar plantada, maximizando a produção sem necessidade de expansão das áreas de cultivo, uma vez que, de acordo com Milanez et al. (2015), para uma mesma área plantada, o aproveitamento do bagaço e da palha da cana-de-açúcar podem elevar a produção de etanol até 50%. Além disso, com a consolidação da colheita mecanizada e a implantação de caldeiras de alta eficiência, será gerado um excedente destes subprodutos que poderão ser usados para produção do etanol de segunda geração sem afetar os processos nos quais estes são usados atualmente, como a cobertura do solo pela palha e a geração de energia elétrica (PACHECO, 2011).

Apesar disso, a produção de etanol de segunda geração ainda apresenta alguns gargalos, já que o processo possui algumas tecnologias ainda pouco dominadas pela indústria, como a deslignificação e a hidrólise, acarretando em maior custo quando comparado ao etanol de primeira geração. Dessa forma, as pesquisas à respeito da produção do etanol 2G estão em ascensão, buscando maior viabilidade para o processo (JARDINE; DISPATO; PERES, 2009).

As destilarias, em geral, produzem álcool hidratado e álcool anidro, que têm suas características de qualidade regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) através do Regulamento Técnico ANP nº3/2011, anexo da Resolução ANP Nº7 de 9 de fevereiro de 2011 (NOVACANA, 2012a).

O etanol hidratado pode ter diferentes especificações dependendo da sua destinação, podendo ser usado pela indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, entre outras, porém, seu destino mais comum é ser usado como combustível de automóveis. Já o etanol anidro, apresenta uma quantidade bem menor de água, pois passa por um processo de desidratação para ser utilizado junto à gasolina, com o objetivo de aumentar a octanagem da mesma e diminuir a emissão de gases agravantes do efeito estufa (NOVACANA, 2012b).

Um grande interesse na utilização de etanol como combustível também se deve à redução da emissão de gases do efeito estufa, sendo uma fonte de energia limpa. A Figura 1, abaixo, mostra um comparativo da emissão de poluentes de gasolina pura, gasolina misturada ao etanol anidro e o etanol hidratado, e como se pode notar, o uso deste combustível apresenta significativa redução da emissão de poluentes. O eixo Y representa as porcentagens de emissão, considerando as emissões a partir de gasolina pura como 100% (BERMANN, 2008).

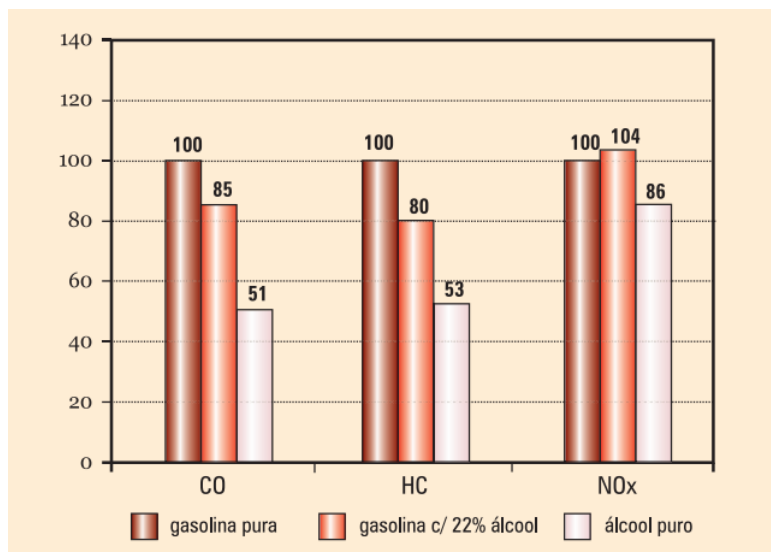


Figura 1: Emissões de poluentes segundo o combustível utilizado, considerando como 100% a emissão usando a gasolina pura (COELHO et al., 2005, apud BERMANN, 2008)

Além disso, segundo Macedo e Nogueira (2004), o etanol usado como combustível tem menor reatividade fotoquímica que os hidrocarbonetos presentes na gasolina, possui menor toxicidade quando comparado a esta, não tem enxofre, tem 34,7% de oxigênio reduzindo a relação entre ar e combustível, é biodegradável e tem baixa formação de particulados.

A redução da emissão de gases através do uso do etanol brasileiro faz com que este seja reconhecido como combustível avançado por sua melhor performance quando comparado ao etanol produzido a partir de outras matérias-primas, pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA – *Environmental Protection Agency*) (FARINA; RODRIGUES; SOUZA, 2013).

3.2 Histórico

O etanol combustível nasceu no Brasil por volta de 1925, passando a ser parte da matriz energética do país. A partir daí, durante o governo de Getúlio Vargas, o uso de etanol anidro para se misturar à gasolina se tornou obrigatório após a criação do Instituto do Açúcar e Alcool – IAA (LEITE; CORTEZ, 2008).

Posteriormente, como consequência da crise do petróleo de 1970, em 1975 foi criado o programa Proálcool – Programa Nacional do Alcool, que nasceu com subsídios e financiamentos públicos, com o intuito de diminuir os efeitos da crise, bem como a dependência de tal matriz energética no país, incentivando a produção de etanol, também conhecido como álcool etílico. No momento de lançamento deste programa, o Brasil importava 80% do petróleo

consumido, aproximadamente, o que tinha grande impacto na balança comercial. (BNDES, 2007; LEITE; CORTEZ, 2008; MICHELLON; SANTOS; RODRIGUES, 2008)

Segundo Nitsch (1991), o fato que determinou a implementação do Proálcool foi o conjunto da ascensão do preço do petróleo e a queda no preço do açúcar, o que incentivou diversos investimentos no setor sucroalcooleiro.

Dentre os objetivos do programa, se destacam a redução da dependência externa de combustível, a economia de divisas, a evolução da tecnologia nacional e o crescimento da produção de bens de capital, além da geração de emprego e renda (MICHELLON; SANTOS; RODRIGUES, 2008).

Em 1979 o Proálcool foi ampliado, devido a outra crise de petróleo, onde se deu início à produção de etanol hidratado, produzido em destilarias autônomas e anexas às usinas, para ser usado como combustível de carros movidos exclusivamente a álcool etílico, que começaram a ser produzidos em 1978, quando as técnicas de fabricação destes motores estavam mais consolidadas. Além disso, com o intuito de estimular a comercialização dos carros movidos à etanol, o governo ofereceu incentivos fiscais para aquisição deste tipo de veículo, facilitando sua popularização (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2009; MICHELLON; SANTOS; RODRIGUES, 2008).

Em meados de 1990, o petróleo sofreu uma queda no preço, fazendo a gasolina ganhar espaço no mercado, mas ainda assim, graças ao aumento da frota de veículos à álcool e à obrigatoriedade do uso de etanol anidro na gasolina, o mercado do etanol se manteve em ascensão. Já em 2001, o mercado passou por uma desregulamentação, retornando mais competitivo em 2002, devido à altas no preço do petróleo, porém, as vendas ainda não traziam resultados significativos, pois as pessoas tinham receio em relação à garantia de abastecimento, o que estimulou as montadoras à desenvolverem os veículos *total flex*, que podem operar com ambos os combustíveis (LEITE; LEAL, 2007).

Além disso, o alto preço do petróleo estimulou o debate à respeito de energias renováveis, aliado à maior conscientização na redução da emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, através do Protocolo de Kyoto de 1977, que estabelecia que os países desenvolvidos deveriam reduzir em 5% sua emissão de gases (MICHELLON; SANTOS; RODRIGUES, 2008).

A popularização do carro *flex* foi potencializada pela alíquota de IPI especial em conjunto com a competitividade do etanol frente à gasolina, fazendo com que cerca de 90% dos carros comercializados no Brasil fossem *flex* e como consequência disso, a relação entre o preço do etanol e da gasolina passou a ser fundamental, uma vez que o proprietário deste tipo de

veículo precisa tomar uma decisão cada vez que abastece o carro e não apenas no momento da compra deste, o que produz uma dinâmica no mercado e torna a demanda menos elástica às variações no preço relativo dos combustíveis (FARINA; RODRIGUES; SOUZA, 2013).

Segundo Barbosa e Vaz (2012), em 2008, em 19 estados o etanol hidratado era o combustível mais viável em aspectos econômicos e nessa mesma época, houve uma ascensão nas exportações, uma vez que as fortes chuvas reduziram significativamente a produção de etanol dos Estados Unidos, que é proveniente do milho, elevando a demanda pelo etanol brasileiro.

Desde então, as indústrias passaram a buscar melhorias em seus processos, desenvolvendo novas tecnologias que visavam o aumento da eficiência industrial e a redução da geração de resíduos, o que permitiu que as mesmas sobrevivessem às crises dos últimos 20 anos e assim, em 2008, o consumo de bioetanol ultrapassou o da gasolina no Brasil (AMORIM et al., 2011).

Em 2018, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o etanol hidratado ganhou competitividade perante a gasolina resultando em um consumo de 19,385 bilhões de litros, sendo 42,1% maior que em 2017. O consumo total de etanol, considerando anidro e hidratado, foi de 29,740 bilhões de litros, e o consumo de gasolina totalizou 38,352 bilhões de litros representando uma queda de 13,1% em relação à 2017 (ANP, 2019).

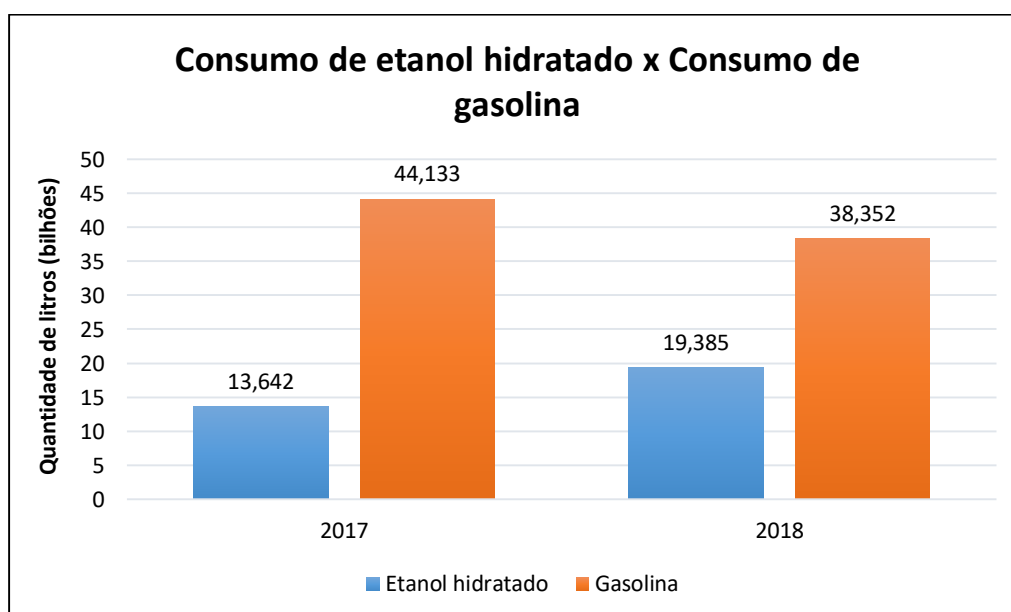


Figura 2: Comparativo do aumento no consumo de etanol hidratado com a queda no consumo de gasolina (Elaboração própria)

3.3 Processo de Produção de Etanol

O processo de produção de etanol mais comum atualmente é o que recebe a cana-de-açúcar como matéria-prima e possui as seguintes etapas, conforme Figura 2:

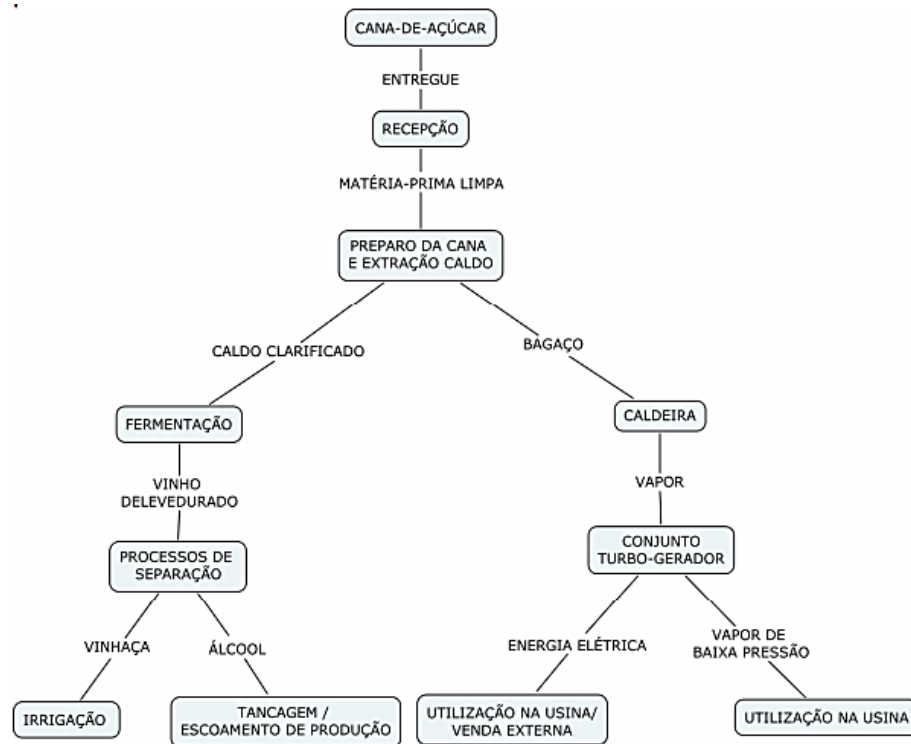


Figura 3: Processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (NETO, 2009)

A recepção da matéria-prima se inicia com o tombador de cana, que tomba-a na mesa alimentadora para que esta passe pelo processo de limpeza, que pode ser úmida, com água, ou a seco, com ar (NETO, 2009).

A limpeza a seco, feita através de ventiladores e um sistema de ação mecânica, apresenta vantagens frente à via úmida, uma vez que a limpeza com água causa considerável perda de açúcares, além de diminuir a pureza do caldo, aumentar a necessidade de cal durante a clarificação e controle de pH, e reduzir a eficiência de extração, o que não ocorre na limpeza à seco, por isso a limpeza com água não é recomendada atualmente. O processo de limpeza é necessário pois a cana-de-açúcar chega com diversas impurezas que são carregadas durante a colheita (DIAS, 2011).

Ainda na etapa de preparo da cana-de-açúcar, é necessário o uso de um picador que possui facas oscilantes, niveladores com facas giratórias e desfibradores. Estes equipamentos

auxiliam no rompimento das células da cana, diminuindo o tamanho das partículas e uniformizando-as para facilitar as próximas etapas, aumentando a eficiência de extração (BARBOSA; VAZ, 2012; DIAS, 2011).

Após preparada, a matéria-prima segue para a etapa de extração do caldo, que pode ser realizada através de moagem ou difusão. Para processos que usam o sistema de moagem, a cana desfibrada ainda passa por um separador magnético com o objetivo de remover impurezas metálicas que possam agredir as moendas (NETO, 2009).

Segundo a NOVACANA (2013), o processo de difusão é pouco utilizado no Brasil, portanto será citado sem maiores detalhes neste trabalho.

Durante a moagem, a cana-de-açúcar desfibrada é prensada entre rolos que separam o caldo do bagaço. Esta moagem é feita em ternos, ou seja, a cana-de-açúcar é prensada entre conjuntos de rolos que formam um terno (pressão, entrada, saída e superior), sendo usados geralmente de 4 a 7 ternos. Além disso, entre um terno e outro, com exceção do primeiro, é usada água para embeber a cana, denominada água de embebição, facilitando a extração do caldo (BARBOSA; VAZ, 2012; NETO, 2009).

O sistema de embebição pode ser composto, utilizando água e caldo, onde a água é usada no último terno e a mistura entre esta e o caldo embebe o penúltimo terno e assim por diante, de trás pra frente, até atingir o segundo terno. A água de embebição usada no último terno, geralmente é proveniente dos pré-evaporadores usados na fabricação de açúcar com cerca de 50°C de temperatura (DIAS, 2011; NETO, 2009).

Após a extração, o bagaço resultante possui cerca de 50% de umidade e, geralmente, é encaminhado para geração de energia nas caldeiras através de esteiras transportadoras (DIAS, 2011).

Já na extração por difusão, o preparo precisa ser mais rigoroso, pois o caldo é extraído usando um difusor que promove contato contracorrente entre a cana-de-açúcar e a água, que remove a sacarose através da diluição. Neste processo, o bagaço sai com 80% de umidade, sendo necessária a passagem por pelo menos 2 ternos de moenda (BARBOSA; VAZ, 2012; DIAS, 2011; NETO, 2009).

O caldo misto proveniente da extração é passado então por um tratamento físico com o objetivo de retirar algumas impurezas e bagacilhos que foram arrastados, geralmente, através de peneiras. E o mesmo também passa por um tratamento químico para retirada de impurezas insolúveis e para neutralização, através de sulfitação, calagem e decantação (DIAS, 2011; NETO, 2009).

Previamente à decantação, o caldo é passado por um tanque flash para degasagem com o objetivo de eliminar gases que atrapalham o processo de decantação, atingindo uma temperatura de 98°C. A partir daí, o caldo segue para decantação na presença de agente floculante e o lodo resultante é filtrado para recuperação de açúcares arrastados (DIAS, 2011).

Após clarificado, o caldo segue para a etapa de concentração, que é feita através de evaporadores para adequar o Brix para fermentação, que segundo Neto (2009), é de 19 a 22° Brix.

A partir daí o caldo pode seguir diretamente para fermentação, ou para produção de açúcar. Se este for destinado à produção de açúcar, então o mesmo é concentrado até que seja produzido o xarope, que passa por um cozimento gerando uma massa composta por cristais de açúcar e mel. Os cristais de açúcar são separados do mel através de centrífugas e o mel segue para a fermentação (BARBOSA; VAZ, 2012).

O processo tradicional de fermentação pode ocorrer em batelada, batelada alimentada ou de modo contínuo.

A fermentação em batelada apresenta maior flexibilidade de operação, facilidade de manutenção, boas condições de assepsia e menores riscos de contaminação, entre outras vantagens. É feito um inóculo em cada dorna e a fermentação se inicia após enchimento da dorna. A fermentação é concluída quando não há mais atividade biológica. Porém, a fermentação pode apresentar baixos rendimentos devido à inibição causada nos microrganismos pelo etanol que foi produzido ao longo do tempo de batelada (GUIDINI, 2013).

Na batelada alimentada, também conhecida como processo Melle-Boinot, nutrientes são adicionados às dornas durante o processo e os produtos permanecem até o final do mesmo. As dornas previamente preenchidas com as leveduras, possuem a flexibilidade no uso das vazões de enchimento com nutrientes e a alimentação de mosto, que pode ser realizada de maneira constante ou variável, de modo que é possível controlar a concentração de substrato possibilitando o controle do metabolismo dos microrganismos, que são recuperados ao final do processo através de centrífugas. A fermentação tem início na alimentação de mosto, termina com o consumo completo dos açúcares e possui tempo total de 8 a 13 horas de fermentação, levando cerca de 5 horas para enchimento (CRUZ, 2019; MEDEIROS, 2019).

A Figura 3, mostra como ocorre o processo de fermentação em batelada alimentada.

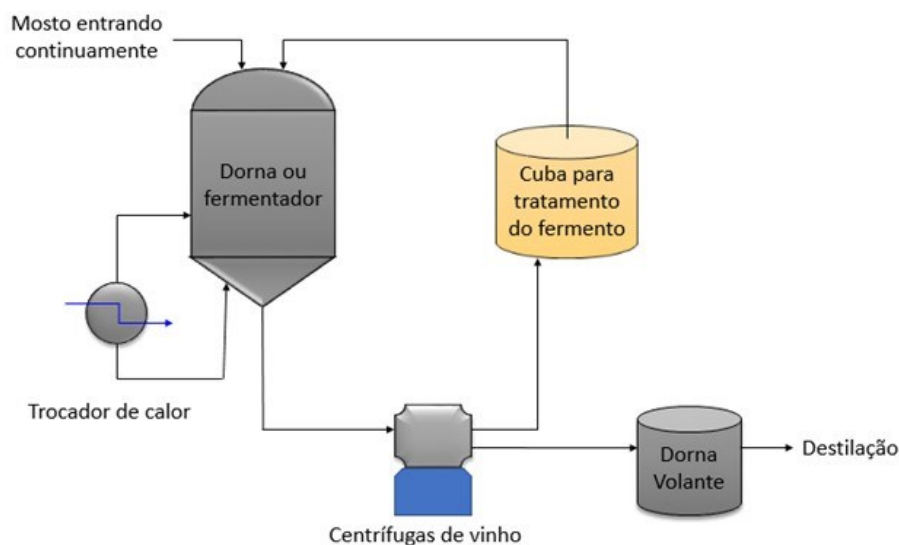


Figura 4: Batelada alimentada (Elaboração Própria)

A fermentação também pode acontecer por um processo contínuo, onde as dornas são alimentadas continuamente ao mesmo passo em que se retira produto, de forma que se alimenta o mosto e a levedura na primeira dorna e esta mistura é enviada continuamente para as demais dornas até o consumo dos açúcares. O vinho proveniente da última dorna é centrifugado para recuperação do fermento, que retorna ao processo (MEDEIROS, 2019).

A fermentação em batelada alimentada apresenta maiores rendimentos em relação ao processo contínuo, menor consumo de produtos químicos e menor contaminação bacteriana. Além disso, une os benefícios do processo contínuo e em batelada, fazendo com que este seja o mais utilizado nas destilarias brasileiras (CRUZ, 2019; MEDEIROS, 2019).

A fermentação alcoólica é realizada com intermédio de um microrganismo, geralmente a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que transforma os açúcares em etanol e gás carbônico, formando o vinho, que após separação das leveduras, segue para o processo de destilação, resultando em flegma e vinhaça. O flegma, com graduação alcoólica de 45 a 50° GL, é usado na produção de álcool hidratado que possui uma concentração de 97%. Além disso, para a produção de álcool anidro, o álcool hidratado passa pelo processo de desidratação, através de processos de separação de misturas azeotrópicas (BARBOSA; VAZ, 2012; CASTRO, 2013; DIAS, 2011; NETO, 2009).

Para produzir álcool anidro, o álcool hidratado passa por uma desidratação que pode ocorrer através da destilação azeotrópica, onde ciclohexano é adicionado no topo, resultando no álcool anidro no fundo com 99,7° GL. O ciclohexano rico em água é posteriormente enviado

para uma coluna de recuperação e é reciclado ao processo. Porém, algumas desvantagens no processo como a contaminação do etanol pelo desidratante e o alto consumo de vapor fez com que a desidratação fosse bastante estudada resultando em métodos alternativos, como a destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG) e as peneiras moleculares que usam zeólitas (MATUGI, 2013).

A configuração mais frequente de destilaria das usinas brasileiras, é aquela que usa 5 colunas, segundo Dias (2011), as colunas são designadas por A, A1, D, B e B1, onde na coluna A ocorre o esgotamento do vinho, na A1 tem-se a epuração e na D concentra-se o álcool proveniente da segunda coluna de destilação. A coluna B é a de retificação e a B1 de esgotamento, o que configura a coluna de retificação. A Figura 4 traz um esquema destas colunas.

A vinhaça proveniente da destilação pode ser usada como fertilizante auxiliando no plantio da cana-de-açúcar, porém, a utilização desta ainda representa grande desafio, uma vez que são produzidos de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol, com alto poder poluente devido à alta concentração de matéria orgânica. Portanto, mesmo que a vinhaça seja usada como fertilizante, ainda há um excedente da mesma (MACHADO; ABREU, 2006).

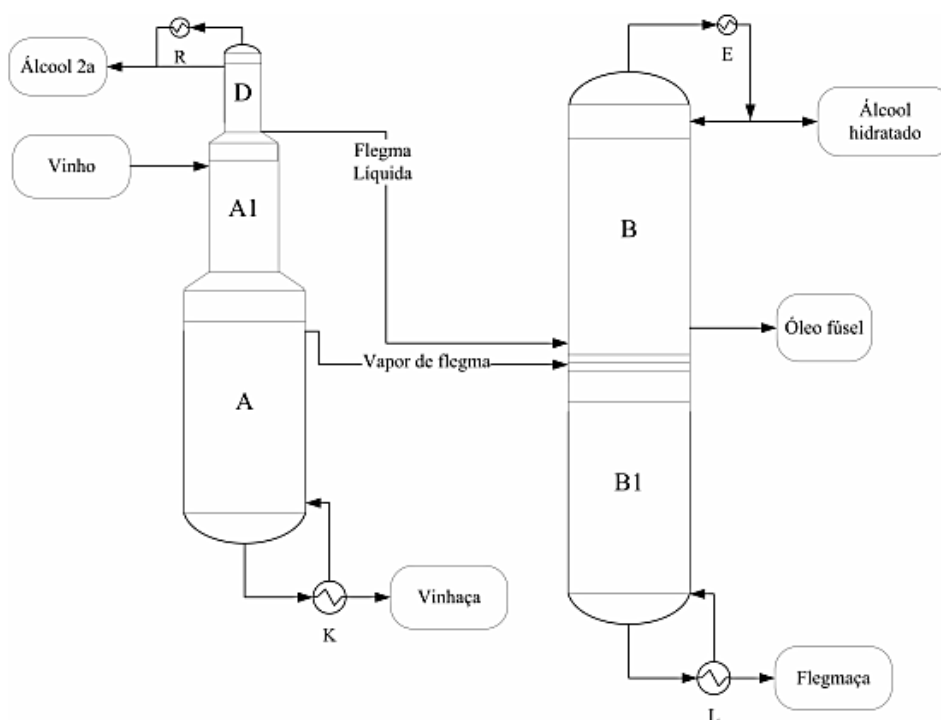


Figura 5: Esquema de colunas de destilação para produção de álcool hidratado (DIAS, 2011)

4. DESENVOLVIMENTO

4.1 Avaliação de Matérias-Primas

O etanol pode ser produzido a partir de matérias-primas amiláceas, ou a partir daquelas que contenham açúcar. As matérias-primas que contêm amido, necessitam de um processo de conversão deste em açúcar, sendo que as que já contêm açúcar dispensam esse processo, sendo necessária apenas a extração (MANOCHIO, 2014).

Além disso, a produção também pode se dar a partir de matérias-primas lignocelulósicas, como a biomassa proveniente de sobras e resíduos de produtos naturais, como a palha, o bagaço e as pontas da cana-de-açúcar, constituídos de fibras que são convertidos em etanol através da hidrólise. O etanol produzido a partir desta matéria-prima ficou conhecido como etanol de segunda geração (BNDES, 2007).

4.1.1. Cana-de-açúcar

Com o objetivo de introduzir mais engenhos de açúcar no Brasil, Martim Afonso trouxe a cana-de-açúcar para cultivo em 1532 e a partir daí, a mesma foi muito cultivada devido sua boa adaptação ao solo brasileiro. Assim, este tipo de cultura está presente em quase todos os estados brasileiros, se tornando uma cultura de extrema importância (BNDES; CGEE, 2008).

O cultivo de cana no Brasil é até hoje muito expressivo, tanto que a CONAB (2019) estimou uma produção de 622,3 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para a safra 2019/2020, sendo 0,3% superior à produção da safra anterior. E também estima-se que sejam produzidos 30,3 bilhões de litros de etanol e 31,8 milhões de toneladas de açúcar que representa um crescimento de 9,5% em relação à produção de açúcar da safra 2018/2019.

Além disso, segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), até 16 de julho de 2019 foram moídas 258,13 milhões de toneladas de cana-de-açúcar região Centro-Sul (UNICA, 2019).

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente à família das gramíneas de regiões temperadas quentes a tropicais, e possui em seus colmos a sacarose, que é um dissacarídeo composto por glicose e frutose, que torna o processo de conversão do açúcar em etanol mais simples quando comparado às demais matérias-primas e é capaz de produzir de 60 a 120 toneladas de etanol por hectare de matéria-prima plantada. A Figura 5 ilustra a estrutura da cana-de-açúcar (BNDES; CGEE, 2008; MANOCHIO, 2014).

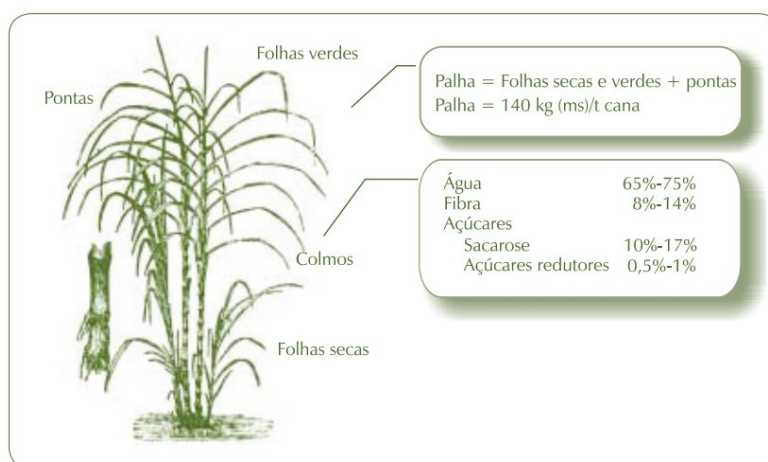


Figura 6: Estrutura da biomassa da cana-de-açúcar (BNDES; CGEE, 2008)

O cultivo da cana não é favorável em regiões mais úmidas, como a Amazônia, pois o clima ideal para a mesma deve possuir duas estações bem distintas, sendo uma úmida e outra quente. Além disso, a cana-de-açúcar possui um ciclo que pode variar dependendo do clima e práticas culturais empregadas, mas geralmente, o ciclo brasileiro possui 6 anos, onde após 12 ou 18 meses após o plantio ocorre o primeiro corte que resulta na cana-planta, e após este se colhe a cana-soca que advém da rebrota e é realizado uma vez por ano ao longo de quatro anos, até a reforma do canavial, onde é iniciado um novo plantio e um novo ciclo. O período de colheita varia de acordo com o regime de chuvas (BNDES; CGEE, 2008).

Períodos de seca favorecem o amadurecimento da cana-de-açúcar para colheita, pois esta é uma cultura que apresenta boa resistência à indisponibilidade de água. Porém, devido ao sistema de rebrota, a mesma pode perder produtividade diante de estresse hídrico, tornando a irrigação uma alternativa para o aumento da produtividade com a vantagem de demandar uma quantidade de água por hectare menor quando comparada a outras culturas (ANA, 2017).

Ademais, a cana pode ser colhida através da colheita manual que tem a palha previamente queimada ao ar livre, ou através da colheita mecanizada, sem queima, onde a palha é lançada sobre o solo, de forma a criar uma camada de resíduo vegetal. Porém, colheita manual tem perdido espaço devido à maior preocupação com os impactos ambientais que esta causa através das queimadas (SOUZA et al., 2005).

A Figura 6 mostra a forma de colheita, em mil toneladas, das usinas brasileiras durante a safra 2014/2015, confirmando a redução da colheita manual.

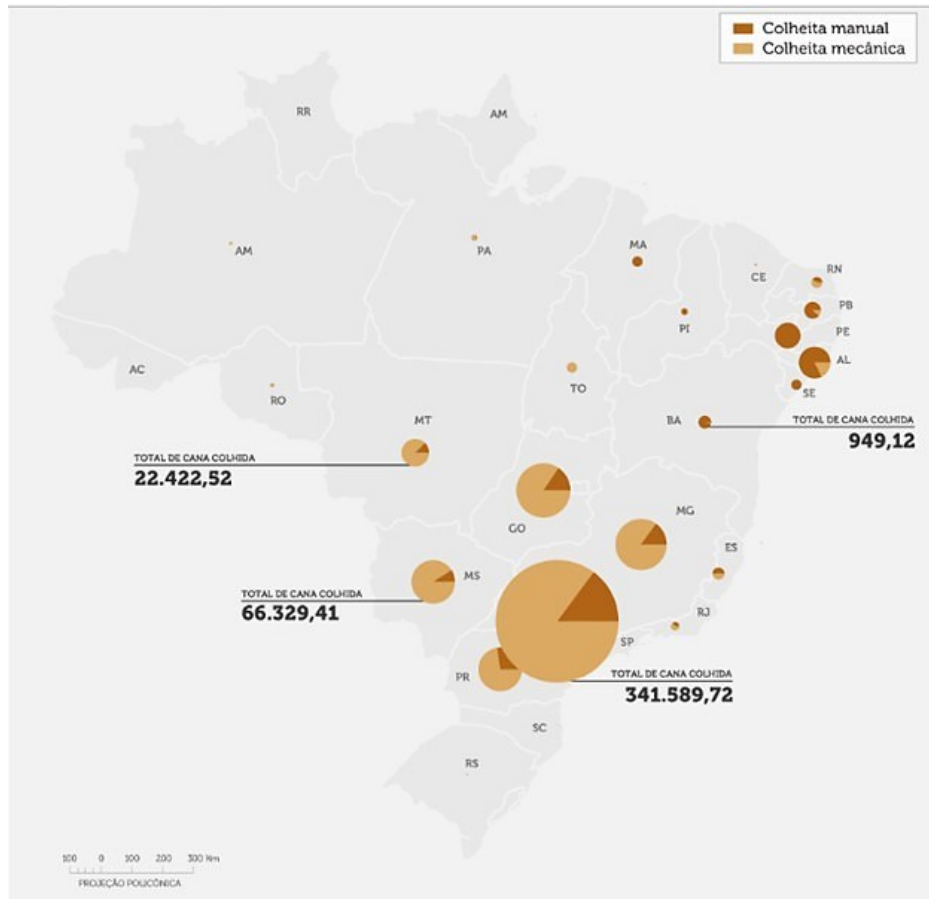


Figura 7: Forma de colheita de cana-de-açúcar (NOVACANA, 2018)

A queima da palha provoca emissões de poluentes, entre eles hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, óxidos de enxofre e de nitrogênio, e material particulado, onde cerca de 94% são partículas finas e ultrafinas, que apresentam um alto grau de toxicidade e são capazes de atingir o sistema respiratório humano (RODRIGUES, 2010).

Em 2002, segundo Ronquim (2010), foi aprovada a Lei Estadual nº 11.241 que visava a eliminação das queimadas nos canaviais, sendo necessária eliminação desta prática até 2021 das áreas mecanizáveis e até 2031 das áreas não mecanizáveis.

De acordo com Rudorf et al. (2010 apud RONQUIM, 2010) colheita da cana-de-açúcar sem queima prévia e usando máquinas já era realidade no Centro-Sul, na safra 2009/2010, em cerca de 56% da região.

Este é um desafio vencido continuamente, uma vez que na safra 2013/2014, no estado de São Paulo, 83,7% das áreas já possuíam colheita mecanizada, sem o uso do fogo, reduzindo 26,7 milhões de toneladas de poluentes e 4,4 milhões de toneladas de gases de efeito estufa (NOVACANA, 2015).

O processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar ocorre conforme abordado no item 1.3 deste trabalho.

Segundo Rodrigues (2010), uma tonelada de cana-de-açúcar é suficiente para produzir 85 litros de etanol. Isso é possível porque a cana-de-açúcar converte cerca de 2% da radiação em açúcares, através da fotossíntese, onde um terço destes açúcares corresponde à sacarose, que é um açúcar solúvel. Além disso, os subprodutos gerados no processo, como o bagaço e a palha, que correspondem entre 240 a 280 kg por tonelada de cana-de-açúcar moída, são usados na co-geração de energia, possibilitando a autossuficiência energética das usinas e reduzindo significativamente os resíduos gerados no processo. Dessa forma, a cana-de-açúcar é conhecida como grande fonte de energia limpa.

4.1.2. Milho

Pertencente à família das gramíneas, o milho é composto por uma haste, chamada colmo, formada por nós compostos, onde suas folhas e ramificações dão origem às “bonecas” que posteriormente se tornará a espiga. É um alimento de grande valor nutritivo agregado, sendo rico em fibras, carboidratos, proteínas, vitaminas, sais minerais, entre outros. Por isso, grande parte do milho produzido no Brasil é destinado para alimentação animal (SALLA, 2008).

A Figura 7 mostra a estrutura do milho.

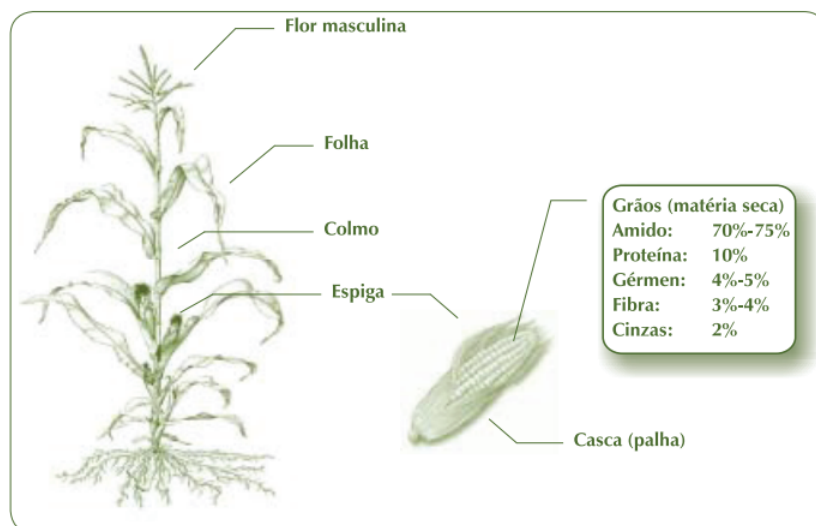


Figura 8: Estrutura do milho (BNDES; CGEE, 2008)

Os Estados Unidos são os líderes mundiais na produção do milho, que é plantado durante a primavera em zonas temperadas devido sua baixa tolerância a climas frios e a colheita ocorre durante o outono, sendo que por via mecanizada o colmo e a espiga são separados e os grãos são tirados de forma que a palha e o sabugo permaneçam no campo. Além disso,

geralmente o milho é plantado em rotação de culturas com até 3 outros tipos de planta, onde uma destas, geralmente é fixadora de nitrogênio (BNDES; CGEE, 2008).

As usinas de cana-de-açúcar estão buscando o milho como uma alternativa para produzir etanol durante a entre safra, se tornando as chamadas “usinas flex”. No Brasil, algumas unidades no Mato Grosso e em Goiás já se modernizaram para esse processamento (COSTA et al., 2018).

Uma estimativa realizada pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) para a safra 2019/2020 diz que a produção de etanol a partir do milho no Brasil deverá crescer cerca de 70% em relação à safra 2018/2019, atingindo 1,35 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2019).

O milho apresenta maior rendimento na produção de etanol quando comparado à cana-de-açúcar, porém, é menos produtivo, uma vez que podem ser produzidas apenas de 15 a 20 toneladas de etanol por hectare (BNDES; CGEE, 2008).

A maior produtividade do etanol da cana-de-açúcar por unidade de área plantada resulta em custos de produção mais baixos que do etanol de milho, porém, durante a entre safra, a cana-de-açúcar não pode ser estocada, ao contrário do milho, tornando-o uma boa alternativa para operação das usinas de cana-de-açúcar durante este período. Além disso, um terço de cada unidade de milho processada para produzir etanol pode ser usada como nutrição animal, retornando ao mercado (BNDES, 2014).

Para produzir etanol, primeiramente reduz-se o grão via moagem para 3 a 5 milímetros de diâmetro pois o seu tamanho tem impacto na produtividade, a qual aumenta com partículas de menor tamanho. Pode ser utilizada moagem via úmida ou via seca, onde a via seca possui menor complexidade, sendo mais comum apesar da via úmida apresentar melhor performance (COSTA et al., 2018).

O processo produtivo por via seca, segundo Manochio (2014), realiza a hidrólise do amido adicionando água e enzima ao grão moído, quebrando o amido em açúcares de cadeias menores, gerando o DDGS (*Dried Distillers Grains With Solubles*) como co-produto, que pode ser usado como suplemento na alimentação animal. Posteriormente há a sacarificação dos açúcares menores usando o glico-amilase.

Já na via úmida, é possível recuperar diversos produtos como óleo de milho, que é o co-produto com maior valor agregado, amido, proteínas, nutrientes e gás carbônico. São separadas diferentes frações do grão do milho para recuperação destes produtos e este apresenta um rendimento de 440 litros de etanol por tonelada seca de milho. Ambas vias de produção seguem

para o processo fermentativo e de destilação de modo equivalente ao etanol de cana-de-açúcar (BNDES; CGEE, 2008).

O vinhoto proveniente da destilação é centrifugado e a fase líquida é concentrada usando um evaporador gerando um produto rico em proteínas, fósforo, enxofre e lipídeos, quanto a fase sólida pode ser vendida para a alimentação animal (COSTA et al., 2018).

4.1.3. Beterraba

Proveniente da família das quenopodiáceas, a beterraba sacarina é uma dicotiledônea bienal que possui concentração de 16 a 21% de sacarose em suas raízes, se desenvolvendo melhor em terras de textura granular, profundas e frescas, pH ligeiramente alcalino e homogêneas de consistência média. Devido à essa expressiva quantidade de sacarose, a beterraba é também utilizada para produção de açúcar e álcool (FERREIRA; MARTINS; FINZER, 2015).

A produção de açúcar e álcool a partir da beterraba é comum na Europa devido ao clima temperado, sendo a França o seu principal produtor. A beterraba produzida na Europa contribui com 30% da produção mundial de açúcar (MARTINS, 2015).

Com uma tonelada de beterraba sacarina é possível produzir 86 litros de etanol. Esta possui uma alta produtividade agroindustrial, que alcança cerca de 7500 litros de etanol por hectare, que apesar de gerar uma quantidade considerável de um coproduto, constituído por uma torta fibrosa, que pode ser comercializado para nutrição animal, o processamento da beterraba consome energia, sendo uma desvantagem em relação às usinas de cana-de-açúcar que são autossuficientes (BNDES; CGEE, 2008).

Um dos maiores consumos de energia no processamento da beterraba sacarina está na colheita, que usam colheitadeiras mecanizadas que retiram a raiz do solo. Além disso, é necessário o cuidado no transporte da mesma, uma vez que as raízes possuem alto peso e volume e além disso, o fato da cultura ser rotacional faz com que a área usada na monocultura e as distâncias sejam maiores. Outro processo que demanda alto custo energético é a destilação do etanol que representa cerca de 29% da energia gasta no processo, e consome de 21 a 24% do total de entradas de energia (MARTINS, 2015; MONTEIRO, 2011).

Outro fator determinante na elevação do custo da produção da beterraba em relação à cana-de-açúcar é o fato da beterraba possuir a necessidade de replantação anual a partir de sementes, enquanto a cana-de-açúcar só é replantada de 6 em 6 anos (MONTEIRO, 2011).

O processo, segundo Manochio (2014), é bem semelhante ao da cana-de-açúcar. A diferença entre as matérias-primas se dá nas etapas preliminares, pois a beterraba passa

primeiramente por um processo de lavagem para então ser fatiada em fatias finas, na qual é extraído o açúcar pela ação de difusores que lavam-nas com água quente.

Após passar pelo processo de difusão, as fatias são prensadas até obterem 75% de umidade e após isso, o líquido resultante passa pelo processo de evaporação para concentração dos açúcares, dando origem à um xarope que segue para a fermentação, dando origem ao etanol, de modo equivalente ao processamento de cana-de-açúcar (MARTINS, 2015).

É possível também aumentar o teor de sacarose contida na beterraba através de modificações genéticas, irrigação e reprodução seletiva, que podem elevar a quantidade de sacarose de 17% em massa para até 21%, aumentando o rendimento do processo (BOWEN; KENNEDY; MIRANDA, 2010).

4.1.4. Bagaço de Cana-de-açúcar (Etanol de 2ª Geração)

Representando cerca de 1/3 da biomassa presente na cana-de-açúcar, a cada tonelada de cana processada é possível obter de 240 a 280kg de bagaço, sendo que o mesmo é majoritariamente usado como alimentação das caldeiras para a cogeração de energia (RODRIGUES, 2010).

O bagaço da cana-de-açúcar é um material lignocelulósico que possui de 30 a 50% de celulose, de 10 a 25% de lignina e de 20 a 35% de hemicelulose, associadas por ligações covalentes ou pontes de hidrogênio, onde a lignina confere resistência, rigidez e impermeabilidade à cana-de-açúcar através da parede vegetal, a hemicelulose é constituída por pentoses, açúcares unidos entre si e hexoses, porém, numa estrutura mais complexa, e por fim, a celulose é composta por subunidades de D-glicose (PACHECO, 2011; SANTOS et al., 2012).

Para transformar o bagaço de cana-de-açúcar em etanol, é necessário realizar um pré-tratamento que eleva a porosidade do material e facilita o ataque enzimático à celulose. Além disso, o processo possui etapas como hidrólise, separação, tratamento de efluentes, concentração, fermentação e destilação (MIGUEL, 2013).

O pré-tratamento pode ser químico, biológico, físico ou uma combinação destes, que tem recebido maior atenção por ser capaz de remover a lignina sem a degradação da celulose. E além disso, para ter sucesso tal processo deve promover uma alta concentração de sólidos, uma alta conversão da celulose em glicose através da hidrólise enzimática, resultar também numa alta recuperação de carboidratos, uma alta concentração de açúcares livres na fração líquida, possuir baixa demanda energética e evitar a formação de subprodutos (SANTOS et al., 2012).

Para o pré-tratamento físico, existe a redução mecânica que usa moagem para diminuir o tamanho da partícula aumentando a área superficial, mas este método pode originar maior custo devido à quantidade de energia empregada na moagem. Além deste, também há o tratamento por micro-ondas no qual a radiação promove calor interno no bagaço. Já no pré-tratamento químico, existe o ácido, que usa geralmente ácido fosfórico, ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, que solubiliza a hemicelulose rompendo o material lignocelulósico, e o básico que degrada o éster e cadeias glicosídeas alterando a estrutura da lignina (CHEMMÉS et al., 2013).

A Figura 8 ilustra o efeito do pré-tratamento na quebra da parede celular do material lignocelulósico.

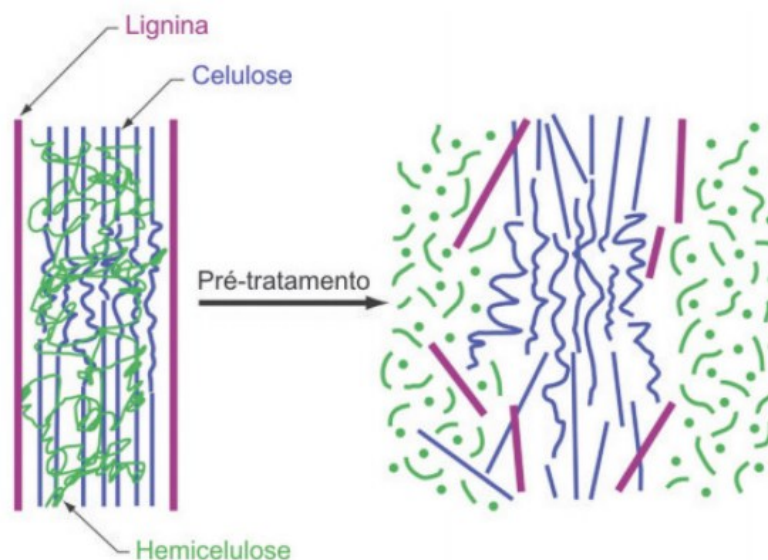


Figura 9: Efeito do pré-tratamento no material lignocelulósico (SANTOS et al., 2012)

Um método de pré-tratamento que tem sido citado por muitos como um dos mais eficazes é a explosão à vapor. Este processo coloca vapor saturado à alta pressão em contato direto com a biomassa por determinado tempo em um reator, agindo química e fisicamente em sua estrutura, e posteriormente o material sofre rápida descompressão até atingir condições atmosféricas, resultando em um material desfibrado e com menor resistência da parede celular (PITARELO, 2012).

Além disso, a explosão à vapor pode ou não usar um catalisador, sendo que o não uso é chamado de auto-hidrólise e leva em consideração o tempo de residência, a temperatura e o teor de umidade. Já com o uso de catalisadores pode se obter uma melhor remoção das hemiceluloses (PITARELO, 2012; PITARELO, 2013).

As acetilas das hemiceluloses se hidrolisam à ácido acético pelo efeito da temperatura e pressão, fazendo com que o ácido produzido atue como um catalisador, solubilizando a hemicelulose e permitindo sua extração em meio aquoso. Enquanto a parte insolúvel contém lignina e celulose (PITARELO, 2013).

A explosão à vapor, além da auto-hidrólise de polissacarídeos como a hemicelulose, promove também a degradação da lignina e a obtenção de oligômeros e outros produtos como ácido levulínico, furfural e hidroximetilfurfural (AGUIAR, 2017).

Este método promove boa eficiência na etapa de hidrólise enzimática, podendo alcançar até 90%, porém, existem ainda desafios de viabilidade econômica para aplicação desta técnica em escala industrial que precisam ser mitigados, como a falta de equipamentos que promovam que possam operar com uma taxa viável (CHEMMÉS et al., 2013).

Além destes tipos de pré-tratamento, existe também o Afex que usa condições intensas de pressão e temperatura e solução de amônia, o Organosolv que utiliza solventes orgânicos e catalisadores ácidos, a explosão de CO₂ que é semelhante ao Afex porém usando dióxido de carbono e com um custo inferior, entre outros (AGUIAR, 2017).

O pré-tratamento gera alguns compostos como ácidos orgânicos fracos, derivados fenólicos e derivados furânicos que podem agir como inibidores da fermentação e da hidrólise. A toxicidade destes produtos às leveduras e enzimas ocasiona baixos rendimentos, assim, processos de destoxificação têm sido estudados para mitigar este desafio, podem ser utilizados métodos físico e químicos, como a combinação de alteração de pH com adsorção em carvão ativado, utilização de polímeros vegetais e adsorção em resinas de troca iônica (GOMES, 2015).

Após pré-tratado e destoxificado, o material lignocelulósico segue para a etapa de hidrólise, que pode ser ácida ou enzimática.

Na hidrólise ácida pode ser usado ácido concentrado, geralmente ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico, para quebrar a hemicelulose e a celulose, porém é necessário o uso de equipamentos resistentes à corrosão, o que eleva o custo deste método, além de tornar os monossacarídeos da hemicelulose suscetíveis à degradação pelo fato desta ser hidrolisada mais rapidamente que a celulose. Já usando ácido diluído, a hemicelulose hidrolisada pode ser removida após a primeira etapa de hidrólise, mas a segunda etapa necessita de alta temperatura, o que pode formar compostos inibidores para o processo fermentativo (DRABER, 2013).

A hidrólise enzimática usa a enzima chamada celulase que libera celobiose, glicose e oligossacarídeos através do rompimento das ligações glicosídicas da celulose. Além disso, a hemicelulose também pode ser hidrolisada a partir de enzimas como as xilanases, glucanases, galactanases e mananases. Estas enzimas, por sua vez, são produzidas através de fungos

filamentosos, sendo o *Trichoderma reesei* o mais citado na literatura e usado em escala industrial (AGUIAR, 2017; SANTOS, 2012).

A hidrólise enzimática possui vantagens com relação a hidrólise ácida como menor geração de produtos inibitórios, maiores rendimentos de glicose, baixo custo operacional, condições brandas de reação e não causa problemas de corrosão, reduzindo o custo de implantação dos equipamentos, porém, é uma tecnologia menos difundida, o que apresenta barreiras complexas devido à necessidade de bases científicas (ANSANELLI et al., 2017; PITARELO, 2013).

As hexoses e pentoses obtidas na etapa de hidrólise seguem para a fermentação, de maneira equivalente ao processo de etanol de primeira geração, porém, a fermentação das pentoses depende de microrganismos específicos, configurando mais um desafio na produção de etanol de segunda geração (PACHECO, 2011).

A fermentação 2G, além disso, pode ser realizada de quatro maneiras, que são o Bioprocesso Consolidado (CPB), a Sacarificação e Co-fermentação Simultâneas (SSCF), a Fermentação e Sacarificação Simultâneas (SSF) e a Hidrólise e Fermentação Separadas (SHF).

O Bioprocesso Consolidado (CPB) realiza ao mesmo tempo a produção de enzimas, hidrólise da celulose e fermentação, pelo mesmo microrganismo, apresentando um custo inferior aos demais métodos pelo fato de não ser necessário a compra de enzimas, porém, o principal problema é o fato de não existir microrganismos capazes de realizar todas estas etapas de maneira satisfatória. Na Sacarificação e Co-fermentação Simultânea (SSCF) não há separação da celulose do hidrolisado hemicelulósico, de modo que a hidrólise da celulose e a co-fermentação das hexoses e pentoses ocorrem de maneira simultânea, o que reduz o número de reatores envolvidos e evita a inibição enzimática, porém este processo se esbarra na mesma limitação na busca por um microrganismo eficaz (AGUIAR, 2017).

Para a Fermentação e Sacarificação Simultâneas (SSF), o hidrolisado hemicelulósico é separado da celulose e a fermentação das pentoses também ocorre de forma separada, sendo que o que ocorre simultaneamente neste processo é apenas a hidrólise da celulose e a fermentação das hexoses e o diferencial neste processo é o fato das hexoses serem consumidas logo que são geradas, diminuindo a inibição frente à hidrólise da celulose e melhorando o rendimento, porém, sua maior limitação está na dificuldade de encontrar boas condições de operação tanto para as enzimas quanto para os microrganismos (AGUIAR, 2017; PELLIN; LUCARINI, 2017).

Para a Hidrólise e Fermentação Separadas (SHF), as etapas ocorrem de maneira separada, na qual é possível conduzir a fermentação e a hidrólise em suas condições ótimas de

operação, porém, a formação dos açúcares inibe a atividade enzimática, além da perda de açúcares durante a separação de sólidos do material hidrolisado (AGUIAR, 2017; SILVA, 2015).

Por fim, uma vez fermentado, o vinho obtido é destilado usando exatamente a mesma tecnologia empregada nas destilarias 1G, tornando viável a integração da produção 2G com a 1G, reduzindo custos operacionais e de implantação (PACHECO, 2011).

A Figura 9 mostra o fluxo geral do processo de produção do etanol de segunda geração apresentado neste trabalho.

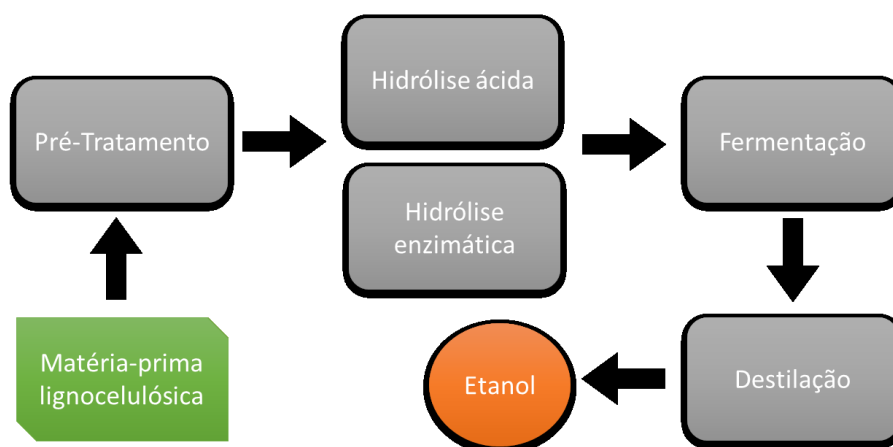


Figura 10: Fluxo geral do processo de produção de etanol de segunda geração (Elaboração Própria)

Segundo Ansanelli et al. (2017), estima-se que os custos de produção do etanol de segunda geração virão a cair cada vez mais a longo prazo, chegando à R\$ 0,5 por litro, sendo possível realizar uma produção de cerca de R\$ 300 milhões de litros por ano, com uma redução de 85 a 95% dos impactos ambientais em comparação ao etanol de primeira geração por usar resíduos da cana-de-açúcar. Além disso, a integração do processo 2G com o 1G é capaz de reduzir também o consumo e captação de água.

Em 2014 a GranBio construiu a usina Bioflex, a primeira capaz de produzir etanol celulósico no Brasil, no estado de Alagoas, no entanto, o processo foi interrompido em 2016 devido à problemas na etapa de pré-tratamento e desde então a empresa vem tendo prejuízo (MARQUES, 2018; NOVA CANA, 2019).

Além da Bioflex, existe também uma usina produtora de etanol de segunda geração em Piracicaba-SP, também construída em 2014, pertencente à Raízen, uma *joint-venture* entre as empresas Cosan e Shell, onde o grande diferencial desta planta é o fato de ser a primeira usina de etanol de segunda geração do Brasil à integrar sua produção com o etanol 1G, fator que foi

crucial para reduzir os custos de produção. Assim, de acordo com o Relatório Anual 2018|2019 da Raízen, a mesma produziu 16,5 milhões de litros de E2G durante a safra.

O etanol celulósico representa uma alternativa para o aumento da produção do combustível sem necessidade de aumento da área de matéria-prima plantada, porém, ainda se possui o desafio de obtenção da validação desta tecnologia que poderá ser de grande eficiência e sustentabilidade ao ser integrada com a tecnologia já existente (PACHECO, 2011).

4.2 Aprimoramento da Fermentação

4.2.1 Etanol VHG

Com o objetivo de disseminar uma redução de custos no processo de produção de etanol, tem sido adotada uma nova tecnologia de fermentação conhecida como Very High Gravity (VHG), que emprega altas concentrações de açúcares fermentescíveis através de mostos mais concentrados. A fermentação VHG promove a redução da necessidade de água de processo, queda nos custos de destilação, bem como a redução da vinhaça gerada, resultando em um menor custo com tratamento de efluentes. Também apresenta menor contaminação bacteriana, diminuindo a necessidade de dosagem de antibiótico (PULINGLUDA; SMOGROVICOVA; OBULAM, 2011).

A fermentação VHG emprega concentrações de açúcares acima de 250 g/L e tem capacidade para alcançar até 15% em volume de etanol, contra 8,5% que são produzidos na fermentação tradicional, além da redução de até 60% da vinhaça gerada no processo (CRUZ, 2019; CTBE, 2014).

A redução da quantidade de vinhaça gerada no processo é um aspecto de grande interesse na fermentação VHG, uma vez que na fermentação convencional são geralmente formados, em média, 12 litros de vinhaça para cada litro de etanol, resultando numa alta quantidade de efluente. A redução desta proporção é possível porque o etanol VHG apresenta maior teor alcóolico, facilitando sua destilação (ÚNICA, 2012).

Além disso, a vinhaça representa um grande desafio para o setor alcooleiro, por ser definida como um poluente de alto teor orgânico, baixo pH, elevados índices de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e alta corrosividade. Ademais, é proibida pela portaria nº 323 de 1978, a disposição desta em qualquer coleção hídrica, necessitando de uma destinação final especial, onde a mais comum é o seu uso na fertirrigação dos canaviais, que usa a irrigação como forma de transporte dos nutrientes, o que contribui com a redução dos custos de plantio, porém gera controvérsias a respeito, já que a vinhaça polui até 100 vezes mais que o esgoto

doméstico, pois ao entrar em contato com o solo provoca lixiviações, podendo atingir os corpos hídricos (CANALRURAL, 2015; FREIRE; CORTEZ, 2000; SALOMON, 2007).

Devido seu alto poder poluente, o grande volume gerado e suas características químicas que acarretam uma maior dificuldade no tratamento de efluentes, é necessário dar maior atenção às novas tecnologias que apresentam potencial de redução da formação de vinhaça como a tecnologia VHG.

Esta tecnologia é um processo de aprimoramento, que tem por objetivo elevar a concentração de etanol de maneira a reduzir os custos existentes, além de melhorar a taxa de fermentação, porém, ainda possui o desafio de gerar condições de estresse do meio fermentativo, sendo necessária elevada atenção aos fatores que o afetam, como temperatura, pH, etanol e substrato (BRANDÃO, 2019).

A condição de estresse para as leveduras pode ser causada devido ao alto teor alcóolico, sendo a *Saccharomyces cerevisiae* o microrganismo mais usado nos processos VHG devido sua capacidade de resistência à essas situações, bem como sua capacidade de fermentação de diversos açúcares (CASTRO et. al, 2017; MEDEIROS, 2019).

Com o objetivo de diminuir o estresse causado pela fermentação VHG, Medeiros (2019) mostra alguns processos que podem mitigar este desafio, como a extração contínua com remoção de CO₂, que aproveita o próprio CO₂ gerado durante a fermentação como gás de arraste, removendo o etanol produzido e reduzindo o estresse osmótico. Também há o controle de temperatura em biorreatores multiestágios, o uso de evaporadores à vácuo e a pervaporação que usa uma membrana para extrair o etanol inibitório. Estes métodos e também diferentes configurações de reatores e o processo de batelada alimentada, como apresentado por Brandão (2019), se mostram promissores para a viabilidade da fermentação VHG.

4.2.2 Leveduras de características floculantes

Diversos microrganismos já foram estudados para a produção de etanol, mas os que apresentam melhores resultados ainda são as leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. Estas configuram uma classe eucariótica dos fungos, unicelulares, não filamentosos, geralmente esféricos ou ovais, anaeróbios facultativos, de reprodução por brotamento e apresentam importantes características como resistência a baixos valores de pH, resistência à inibidores e alta competitividade perante contaminação. Com o objetivo de produzir energia, uma série de reações ocorrem no interior das leveduras, tanto na presença, quanto na escassez de oxigênio, e essas reações são catalisadas por enzimas que degradam açúcares (SANTOS, 2014).

Para aprimorar as plantas industriais e diminuir os custos, tem-se procurado por linhagens de leveduras com características diferentes, como as chamadas leveduras floculantes que espontaneamente se juntam e formam flocos após converter açúcar em etanol, concentrando-se no fundo dos reatores, dispensando a etapa de centrifugação do vinho (PACHECO, 2010).

As leveduras floculantes são reversíveis, ou seja, após floculação é possível retorná-las ao estado disperso por ação de EDTA ou alguns açúcares específicos, recuperando-as através de íons Ca^{2+} . O modelo de Miki et al. (1982) citado por Guidini (2013) diz que a floculação ocorre por ligações entre proteínas tipo lectina com polissacarídeos, configurando um mecanismo de reconhecimento celular, onde a floculação pode ser medida através da interação de diferentes componentes da superfície celular.

Os íons Ca^{2+} são importantes pois sua presença induz o processo de floculação, enquanto alguns açúcares e íons Na^+ possuem efeito inibitório. Além disso, é necessária a presença de receptores de íons da superfície celular e proteínas, e também é importante se atentar às condições do meio de cultivo, que afetam o processo podendo aumentar a hidrofobicidade da parede celular, uma vez que a floculação é uma propriedade intrínseca desta. Desta forma, a regulação da floculação configura um desafio, já que não se sabe como agem os fatores regulatórios nos genes que formam as proteínas (SANTOS, 2014).

A Figura 10 mostra as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* floculadas, a olho nu.



Figura 11: Células floculantes de *Saccharomyces cerevisiae* observadas a olho nu (BRANDÃO, 2019)

Para que a levedura pudesse formar flocos, era necessário fazer uso de algum mecanismo que fizesse com que estas se juntassem e descessem ao fundo da dorna. O gene FL01 da própria levedura é capaz de fazer com que elas se agreguem e sedimentem, porém, não se consegue controlá-lo de forma que a floculação ocorra apenas ao fim da fermentação. Dessa

forma, a troca de posição do gene ADH2, que é promotor e regulado pela glicose, faz com que enquanto houver glicose no meio, a levedura permaneça dispersa e na ausência de glicose, a aglomeração e decantação tenha início (BAPTISTA et al., 2006).

Pacheco (2010) explica a floculação como um processo de agregação devido à forças de Van der Waals que superam a repulsão eletrostática, que usa as proteínas lectinas que saem da parede celular e ligam-se aos resíduos de manoses da parede celular das demais cepas presentes, e diz que a ação de proteases é responsável pelo processo de desfloculação. Assim, para se desenvolver a floculação de maneira mais acelerada se faz necessário o aumento da colisão entre as células.

Outro aspecto importante a ser observado é a capacidade de floculação das leveduras perante o aumento da concentração de biomassa no reator, que pode afetar o desempenho do processo, de modo que para induzir as leveduras não floculantes a flocularem, é preciso no mínimo 30% de leveduras floculantes no meio (GUIDINI, 2013).

A implementação de leveduras floculantes nas usinas chegam a representar uma economia de R\$ 0,02 até R\$ 0,03 por litro de etanol, uma vez que é possível obter uma redução de custos de até 16% com a eliminação da etapa de centrifugação, bem como uma economia de 10% nos custos de instalação (ANDRIETTA; STECKELBERG; ANDRIETTA, 2008).

Além de reduzir os custos do processo, as leveduras floculantes podem ser usadas em reatores de alta densidade celular, maximizando a eficiência por ser um processo de auto-imobilização. Ademais, este processo diminui a possibilidade de contaminação e reduz em 50% o tempo de fermentação requerido, em comparação com o tempo de fermentação das leveduras convencionais, porém, ainda há a necessidade de mais pesquisas para que este processo possa ser aplicado em escala industrial de maneira eficiente (GUIDINI, 2013; PACHECO, 2010).

Um processo contínuo de fermentação usando leveduras de características floculantes ocorre na usina Noroeste Paulista, localizada em Sebastianópolis – SP. O fermento é separado através do processo de decantação ao fim do processo (PACHECO, 2010).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da crescente demanda por combustíveis e paralela preocupação no que diz respeito à sustentabilidade e preservação dos recursos naturais, é importante estabelecer perspectivas positivas para alternativas que agreguem soluções para ambas as pautas descritas acima.

O etanol é uma alternativa promissora para a solução da demanda por energia, bem como da preservação dos recursos naturais. A utilização do etanol apresenta diversas vantagens para o meio ambiente quando comparado aos combustíveis fósseis, como a gasolina, com menores taxas de emissão de gases de efeito estufa e a fonte de origem renovável.

Devido à fácil adaptação da cana-de-açúcar ao solo brasileiro e tantos incentivos à indústria canavieira, a produção de etanol se tornou uma das maiores matrizes energéticas do país, trazendo consigo ao longo de tantos anos, uma vasta experiência e competitividade no ramo, fazendo com que o Brasil possua um processo produtivo muito bem consolidado. Dessa forma, a pesquisa por novas tecnologias se faz cada vez mais necessária, de modo à aumentar cada vez mais a produtividade e diminuir os custos de produção, vivenciando um processo de melhoria contínua do setor sucroalcooleiro.

A busca por diferentes matérias-primas mostra que é possível integrar a produção proveniente da cana-de-açúcar com outras, como o milho e o bagaço da cana-de-açúcar, permitindo que as usinas produzam durante o período de entre safra, aumentando sua produtividade.

A produção a partir do milho é interessante pelo fato de muitos canaviais usarem a rotação de culturas para preservação do solo, uma vez que o milho é uma das culturas destinadas à esta recuperação. Este mesmo milho pode ser aproveitado para produção de etanol durante a entre safra das usinas.

Além disso, o etanol de segunda geração, produzido a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar se mostra ainda mais promissor por aproveitar subprodutos do processo, diminuindo ainda mais os impactos ambientais por aumentar a produtividade sem a necessidade de aumentar a área plantada. O etanol de segunda geração pode ainda ser integrado às usinas, gerando maior economia por não ser necessário investir em uma destilaria, uma vez que é possível usar a pré-existente.

Uma outra vertente é o investimento em tecnologias que possam reduzir o resíduo mais peculiar do processo, que é a vinhaça. A fermentação VHG é capaz de aumentar a concentração de etanol do vinho, facilitando sua destilação, o que consequentemente diminui o volume de vinhaça formado que apesar de ser usado na fertirrigação, ainda precisa de muita atenção, uma vez que o volume gerado usando a fermentação convencional é consideravelmente alto.

Por fim, dando ênfase em redução de custos de processo, é possível eliminar a etapa de centrifugação através do uso de leveduras de características floculantes, que decantam espontaneamente, se separando do vinho de maneira mais simples.

Dessa forma, apesar da produção de etanol no Brasil ser bem consolidada, o presente trabalho mostra que ainda existem desafios que podem ser vencidos através de melhorias no processo que garantem que o Brasil permaneça como um dos maiores produtores de etanol do mundo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, H. R. R. **Produção de Etanol de Segunda Geração**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

AMORIM, H. V.; LOPES, M. L.; OLIVEIRA, J. V. C.; BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. **Scientific Challenges of Bioethanol Production in Brazil**. [SI]: Microbiol Bioethanol, p. 1267-1275, 2011.

ANA. **Levantamento da cana-de-açúcar irrigada na região centro-sul do Brasil**. Agência Nacional de Águas. Brasília, 2017.

ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. **Programa do proálcool e o etanol no Brasil**. Engevista, v. 11, n. 2, p. 127-136. Rio de Janeiro, 2009.

ANDRIETTA, M. G. S.; STECKELBERG, C.; ANDRIETTA, S. R. **Bioetanol - Brasil, 30 anos na vanguarda**. [SI]: MultiCiência: Revista Multidisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp. Construindo a História dos Produtos Naturais, n. 7, 2006.

ANDRIETTA, M. G. S.; STECKELBERG, C.; ANDRIETTA, S. R. **Study of flocculent yeast performance in tower reactors for bioethanol production in a continuous fermentation process with no cell recycling**. [SI]: Bioresource technology, v. 99, p. 3002 – 3008, 2008.

ANP. **Vendas de combustíveis em 2018 ficam estáveis com relação a 2017**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5048-vendas-de-combustiveis-em-2018-ficam-estaveis-com-relacao-a-2017>>. Acesso em: 09 dez. 2019.

ANSANELLI, S.; SENNA, P. P.; CAMPOS, D. A. C.; SILVA, G. R. **Sistemas de inovação ambiental em países em desenvolvimento: uma discussão a partir do desenvolvimento do etanol de segunda geração no Brasil**. Revista Pesquisa & Debate, v. 28, n.1, p. 121-139. São Paulo, 2017.

BAPTISTA, C. M. S. G.; CÓIAS, J. M. A.; OLIVEIRA, A. C. M.; OLIVEIRA, N. M. C.; ROCHA, J. M. D.; DEMPSEY, M. J.; LANNIGAN, K. C.; BENSON, P. S. **Natural**

immobilisation of microorganisms for continuous ethanol production. Enzyme and [SI]: Microbial Technology, v. 40, p. 127 – 131, 2006.

BARBOSA, M. A.; VAZ, N. P. **Uma análise de cenários para a produção de etanol no Brasil.** 2012. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

BERMANN, C. **Crise Ambiental e as Energias Renováveis.** [SI]: Cien. Cult. [online], v. 60, n. 3, pp. 20-29. ISSN 0009-6725, 2008.

BERNAL, A. P.; SANTOS, I. F. S. **Estimativa do potencial energético a partir da digestão anaeróbia da vinhaça na cidade de Araraquara (SP).** Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 4, p. 53-64, Araraquara, 2015.

BERNARDO NETO, O. **Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração).** 2009. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Área de Concentração em Engenharia de Sistemas) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2009.

BRANDÃO, A. C. T. **Avaliação do processo de fermentação alcoólica em condições de altas concentrações de açúcares empregando leveduras de características floculantes.** 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2246>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

BRASIL, Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF, de 14/01/2005, n. 10.

BNDES. **Etanol Alcoolquímica e Biorrefinarias.** [SI]: BNDES Setorial, n. 25, p. 5-38, 2007.

BNDES. **A produção de etanol pela integração do milho-safrinha às usinas de cana-de-açúcar: avaliação ambiental, econômica e sugestões de política.** Revista do BNDES 41, p. 147-208, Piracicaba, 2014. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2496/1/RB%2041%20A%20produ%c3%a7%c3%a3o%20de%20etanol_P.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2019.

BNDES E CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, RJ: Bndes, 2008. Disponível em: <<http://www.cei.org/pdf/5774.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

BOWEN, E.; KENNEDY, S.C.; MIRANDA, K. **Ethanol from Sugar Beets: A Process and Economic Analysis**. 2010. 143 f. TCC (Graduação) - Curso de Bachelor Of Science, Worcester Polytechnic Institute, Hjgytt, 2010.

CANALRURAL. **Conheça a técnica de fertirrigação**. São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/programas/informacao/rural-noticias/conheca-tecnica-fertirrigacao-54106/>>. Acesso em: 16 fev. 2020.

CASTRO, A. L. M.; CRUZ, M. L.; RIBEIRO, E. J.; DE RESENDE, M. M. **Análise do desempenho de fermentações alcólicas com altos teores de açúcares a partir da tecnologia VHG (Very High Gravity)**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Carlos, 2017.

CASTRO, H. F. **Indústria Alcooleira**. Processos Químicos Industriais II: Apostila 2, Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena. [Lorena], 2013.

CHEMMÉS, C. S.; SILVA, F. C.; SOUZA, L. S.; AZEVEDO JUNIOR, R. A.; CAMPOS, L. M. A. **Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração**. [SI]: XII SEPA – Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2013. Disponível em: <<https://revistas.unifacs.br/index.php/sepa>>. Acesso em: 11 nov. 2019.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Observatório Agrícola, v. 5 – Safra 2018/19, n.1 – Primeiro Levantamento, Brasília, 2018.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar**. Observatório Agrícola, v. 6 – Safra 2019/20, n. 2 – Segundo Levantamento, Brasília, 2019.

COSTA, I. C.; BARATA, F. G.; SILVA, A. L. M.; RESENDE, L. R.; GOUVÊA, M. A.; RODRIGUES, J. P.; OLIVEIRA, J. V.; GABRIEL, A. F.; SILVA, A. A. **Coprodutos da indústria de etanol de milho na alimentação de ruminantes**. PUBVET, v. 12, n. 11, a214, p.1-7, Belo Horizonte, 2018. Disponível em: <<http://www.pubvet.com.br/artigo/5220/coprodutos-da-induacutestria-de-etanol-de-milho-na-alimentaccedilatildeo-de-ruminantes>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

CRUZ, M. L. **Avaliação de condições operacionais na fermentação alcoólica VHG empregando diferentes cepas de *Saccharomyces cerevisiae***. 2019. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.321>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

CTBE. **Laboratório nacional de ciência e Tecnologia do Bioetanol**, 2014. Disponível em: <<https://lnbr.cnpem.br/fermentacao-vhg-dobro-etanol-menos-vinhaca/>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

DIAS, M. O. S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Desenvolvimento de Processos Químicos. Campinas, 2011.

DRABER, K. M. M. **Etanol de segunda geração já é realidade**. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2013.

FARINA, E.; RODRIGUES, L.; SOUZA, E. L. **A política de petróleo e a indústria de etanol no Brasil**. Revista Interesse Nacional, v. 6, n. 22, p. 64-75, São Paulo, 2013.

FERREIRA, J. C.; MARTINS, J. M.; FINZER, J. R. D. **Fermentação de sacarose extraída da *Beterraba Sacarina (Beta Vulgaris L.)***. Universidade de Uberaba (UNIUBE). 9º ENTEC – Encontro de Tecnologia. Uberaba., 2015.

FREIRE, W.J.; CORTEZ, L.A.B. **Vinhaça de Cana-de-Açúcar**. Agrupercuária, 203p., Guaíba-RS, 2000.

GONÇALVES, C. R.; SIQUEIRA, F. L. T.; DA MATA, J. F.; VIEIRA, G. E. G. **Desafios e Perspectivas da Produção de Etanol no Brasil – uma revisão**. Revista Liberato, v. 12, n. 18, p. 107-206, Nova Hamburgo-RJ, 2011.

GUIDINI, C. Z. **Fermentação alcoólica em batelada alimentada empregando *Saccharomyces cerevisiae* de características floculantes**. 2013. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

GOMES, M. A. **Destoxificação de hidrolisados lignocelulósicos visando à obtenção de etanol 2G**. 2015. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de Sistemas Energéticos e Meio Ambiente) – Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2015.

JARDINE, J. G.; DISPATO, I.; PERES, M. R. **Considerações sobre o bioetanol lignocelulósico para subsidiar a elaboração de conteúdo da Árvore de Conhecimento Agroenergia**. Embrapa Informática Agropecuária, 28 p.: il. – (Documentos / Embrapa Informática Agropecuária; 95), Campinas-SP, 2009.

LEITE, R. C. C.; CORTEZ, E. A. B. **O etanol combustível no Brasil**. [SI]: Revista Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas, Ministério das Relações Exteriores, 2008.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. **O Biocombustível no Brasil**. CEBRAP, São Paulo, 2007.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação da expansão da produção de etanol no Brasil**. Prospecção Tecnológica Biocombustíveis. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, 2004.

MACHADO, C. M. M.; ABREU, F. R. **Produção de álcool combustível a partir de carboidratos**. [SI]: Revista de Política Agrícola, Ano XV, n. 3, p. 64-78, 2006.

MANOCHIO, C. **Produção de Bioetanol de Cana-de-Açúcar, Milho e Beterraba: Uma Comparação dos Indicadores Tecnológicos, Ambientais e Econômicos**. Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2014.

MARQUES, F. **Obstáculos no Caminho**. [SI]: Pesquisa Fapesp 268, 2018. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/2018/06/18/obstaculos-no-caminho/>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

MARTINS, R. V. **Etanol de Beterraba**. Faculdade do Guarujá (FAGU). Revista Científica Intr@ciência, ed. 10, Guarujá, 2015.

MATUGI, K. **Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções salinas e glicerol**. 2013. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

MEDEIROS, S. S. **Fermentação alcoólica empregando altas concentrações de açúcar**. 2019. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24267>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

MICHELLON, E.; SANTOS, A. A. L.; RODRIGUES, J. R. A. **Breve descrição do proálcool e perspectivas futuras para o etanol produzido no Brasil**. XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Rio Branco, 2008.

MIGUEL, J. V. P. **Produção Integrada de Bioetanol de Cana-de-açúcar de Primeira e Segunda Geração: Análises Energéticas, Ambiental e Econômica**. 2013. Trabalho de conclusão de curso. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

MILANEZ, A. Y.; NYKO, D.; VALENTE, M. S.; SOUSA, L. C., BONOMI, A. M. F. L. J.; JESUS, C. D. F.; WATANABE, M. D. B.; CHAGAS, M. F.; REZENDE, M. C. A. F.; CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T. L.; GOUVÊIA, V. L. R. **De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar - uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública**. BNDES Setorial, n. 41, Rio de Janeiro, 2015.

MONTEIRO, A. F. da S. **Avaliação das potencialidades de produção de bioetanol em Portugal**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2011.

NETO, O. B. **Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração)**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

NITSCH, M. **O programa de biocombustíveis proálcool no contexto da estratégia energética brasileira**. [SI]: Revista de Economia Política, v. 11, n. 2(42), 1991.

NOVACANA. **Controle de Qualidade: Especificações do Etanol**. 2012a. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/controle-qualidade>>. Acesso em: 15 ago. 2019.

NOVACANA. **Anidro ou Hidratado: Diferenças**. 2012b. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/anidro-hidratado-diferencas>>. Acesso em: 15 ago. 2019.

NOVACANA. **Como é feito o processamento da cana-de-açúcar nas usinas**. 2013. Disponível em: <<https://www.novacana.com/usina/como-e-feito-processamento-cana-de-acucar>>. Acesso em: 12 dez. 2019.

NOVACANA. **STF: Lei municipal contra queima da palha de cana é inconstitucional**. 2015. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/colheita/lei-contra-queima-palha-cana-inconstitucional-090315>>. Acesso em: 29 out. 2010.

NOVACANA. **O setor sucroenergético visto a partir de 12 mapas do IBGE**. 2018. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/safra/setor-sucroenergetico-12-mapas-ibge-240718>>. Acesso em: 09 dez. 2019.

NOVACANA. **GranBio retomará operações comerciais em sua usina de etanol**. 2019. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/industria/usinas/granbio-retomara-operacoes-comerciais-usina-etanol-240119>>. Acesso em: 09 dez. 2019.

PACHECO, T. F. **Fermentação alcoólica com leveduras de características floculantes em reator tipo torre com escoamento ascendente**. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PACHECO, T. F. **Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração?**. Embrapa Circular Técnica, Brasília, 2011.

PELLIN, S. C.; LUCARINI, A. C. **Estudo da sacarificação e fermentação simultâneas de celulose microcristalina**. VII Simpósio de Iniciação Científica, Didática e de Ações Sociais da FEI. São Bernardo do Campo, 2017.

PITARELO, A. P.; SILVA, T. A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. **Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. Química nova, v. 35, n. 8, p. 1502– 1509, São Paulo, 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 e Subárea de Química Orgânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2013.

PULIGUNDLA, P.; SMOGROVICOVA, D.; OBULAM, V. S. R. **Very high gravity ethanolic brewing and fermentation: a research update**. [SI]: Journal of Industry Microbiology and Biotechnology, Hampshire, v. 38, p. 1133-1144, 2011.

RAÍZEN. **Relatório Anual 2018|2019**. Disponível em: <<https://www.raizen.com.br/relatorioanual/1819/pt/que-movimenta-o-dia-a-dia-das-pessoas.html?q=16,5%20milh%C3%B5es%20de%20litros>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

RODRIGUES, L. D. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação**. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Especialização em Análise Ambiental. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2010.

RONQUIM, C. C. **Queimadas na colheita da cana-de-açúcar: impactos ambientais, sociais e econômicos**. Embrapa Monitoramento por Satélite. Campinas, 2010. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/878010>>. Acesso em: 20 out. 2019.

SALLA, D. A. **Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca, cana-de-açúcar e milho**. 2008. xv, 168 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciência Agronômicas de Botucatu, Botucatu, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/101812>>. Acesso em: 06 nov. 2019.

SALLA, D. A.; FURLANETO, F. P. B.; CABELLO, C.; KAUTHACK, R. A. D. **Avaliação Energética da Produção de Etanol Utilizando Como Matéria-Prima a Cana-de-Açúcar.** Ciência Rural, Santa Maria-RS, 2009.

SANTOS, D. S. **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica.** Tese de doutorado – Escola de Química da Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A. **Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol.** Universidade Federal de Viçosa. Química Nova, vol. 35, nº 5, p. 1004-1010, Viçosa-MG, 2012.

SANTOS, L. D. **Fermentação alcoólica empregando leveduras flocculantes em sistema de reatores torre.** 2014. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SALOMON, K. R. **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade.** Universidade Federal de Itajubá. Tese de Doutorado, Itajubá-MG, 2007.

SILVA, G. M. **Avaliação de diferentes configurações de hidrólise enzimática e fermentação utilizando bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G.** Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado, São Carlos-SP, 2015.

SOUZA, Z. M.; PRADO, R. M.; PAIXÃO, A. C. S.; CESARIN, L. G. **Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar.** Pesq. Agropec. Bras., v. 40, n. 3, p. 271-278, Brasília, 2005.

UNICA. **Cresce Utilização de Vinhaça de Cana Para Gerar Energia e Como Fertilizante.** [SI]: 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/39870311920324775593/cresce-utilizacao-de-vinhacade-cana-para-gerar-energia-e-como-fertilizante-/>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

UNICA. **Safra: etanol em alta e queda expressiva na produção de açúcar.** 2019. Disponível em: <<https://www.unica.com.br/noticias/safra-alta-na-producao-de-etanol-e-queda-expressiva-na-fabricacao-de-acucar/>>. Acesso em: 27 out. 2019.