

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
SÃO PAULO
CAMPUS AVARÉ
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA DE BIOSISTEMAS**

CAROLINA SOUZA GRUNOW

**ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO DERIVADO DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR: UMA ALTERNATIVA PARA O AUMENTO DA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**AVARÉ
2023**

CAROLINA SOUZA GRUNOW

**ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO DERIVADO DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR: UMA ALTERNATIVA PARA O AUMENTO DA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Engenharia de Biosistemas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - *Campus Avaré*, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biosistemas.

Orientador(a): Dr. Rodrigo Wienskoski Araujo

AVARÉ
2023

Catálogo na fonte
Instituto Federal de São Paulo – Campus Avaré
Biblioteca Campus Avaré

Grunow, Carolina Souza

Etanol de segunda geração derivado do bagaço da cana-de-açúcar: uma alternativa para o aumento da produção de biocombustíveis - Avaré, 2023.
62 p.

Monografia (Graduação –Bacharelado em Engenharia de Biosistemas) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Avaré, Avaré, 2023

Orientador: Rodrigo Wienskosi Araujo

1. Bioetanol. 2. Lignocelulose. 3. Energia renovável. 4. Biocombustíveis. 5. Etanol de segunda geração. 6. Xilose I Wienskosi, Rodrigo, Araújo. II. Título.

ATA N.º 22/2023 - CBEB-AVR/DAE-AVR/DRG-AVR/IFSP

Ata de Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso - Graduação

No dia 29 de setembro de 2023 realizou-se a sessão pública de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO DERIVADO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR: UMA ALTERNATIVA PARA O AUMENTO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS" apresentado pela aluna CAROLINA SOUZA GRUNOW (AV1731122) do Curso SUPERIOR EM ENGENHARIA DE BIOSISTEMAS, (Campus Avaré). Os trabalhos foram iniciados às 17:00 pelo professor presidente da banca examinadora, constituída pelos seguintes membros:

Membros	IES	Presença (Sim/Não)	Aprovação/Conceito
Rodrigo Wienskosi Araujo (Presidente/Orientador)	IFSP- Câmpus Avaré	Sim	Aprovado/6,0
Marcela Pavan Bagagli (Examinador 1)	IFSP - Câmpus Avaré	Sim	Aprovado/6,0
Rafael Aparecido Ferreira (Examinador 2)	IFSP - Câmpus Avaré	Sim	Aprovado/6,0

Observações:

A banca examinadora, tendo terminado a apresentação do conteúdo da monografia, passou à arguição do candidato. Em seguida, os examinadores reuniram-se para avaliação e deram o parecer final sobre o trabalho apresentado pelo aluno, tendo sido atribuído o seguinte resultado:

Aprovado(a)

Reprovado(a)

Nota Final: 6,0

O segundo examinador é avaliador externo:

Sim Não

Proclamados os resultados pelo presidente da banca examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, eu lavrei a presente ata que assino juntamente com os demais membros da banca examinadora.

Campus Avaré,

5 de dezembro de 2023

Documento assinado eletronicamente por:

- **Rodrigo Wienskosi Araujo**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 05/12/2023 19:19:23.
- **Rafael Aparecido Ferreira**, COORDENADOR(A) - FUC1 - CBEB-AVR, em 05/12/2023 19:27:07.
- **Marcela Pavan Bagagli**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 06/12/2023 20:34:46.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 05/12/2023. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifsp.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 659535
Código de Autenticação: 674ff854ee



Dedico este trabalho aos meus avós,
Josefa e Francisco.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus que foi minha fortaleza e que nos momentos em que achei que estava sozinha, me mostrou que sempre esteve ao meu lado.

Agradeço aos meus avós, Josefa e Francisco que mesmo sem escolaridade formal, me ensinaram valores e me deram o que eu jamais poderei aprender dentro de uma faculdade.

Agradeço a minha tia Renata e ao seu esposo Edson, sem os quais essa graduação jamais teria sido possível.

Agradeço a minha mãe, por nunca ter desistido de mim e por me ensinar o valor do conhecimento.

Agradeço a minha irmã Giovanna, que é sem dúvida, um dos motivos de eu nunca ter desistido e a minha motivação para ser exemplo.

Agradeço a minha família, família Souza, a melhor que alguém poderia ter.

Agradeço aos meus professores do ensino médio e fundamental que foram primordiais para mostrar que alunos de escola pública podem sonhar com uma graduação em uma universidade federal.

Agradeço a todos os professores do Instituto Federal que fizeram parte direta ou indiretamente da minha formação, pela determinação em transmitir conhecimento para cada aluno. Deixo um agradecimento especial aos professores: Fábio Crivelli, Marcela Pavan, Vanda Santos, Livia Santos, Rodrigo Wienskoski e Rafael Ferreira.

Agradeço a coordenação e o sócio pedagógico do Instituto Federal de São Paulo por estarem sempre dispostos a ajudar.

Agradeço a Amanda Garcia, Fernanda Meneguim e Rafael Santoro, amigos que foram primordiais em momentos (muitos inclusive) que pensei em desistir da graduação. Inspirações profissionais, de seres humanos e que acima de tudo, são exemplos de amizade, meus mais sinceros agradecimentos por cada vez que me consolaram e me apoiaram.

Agradeço também a Carolina, de 19, que não desistiu do sonho de criança de cursar Engenharia em uma universidade federal. Obrigada Carol, nós conseguimos.

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos” (ALBERT EINSTEIN)

RESUMO

Com a crescente preocupação internacional sobre o aumento da poluição causada pela queima de combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia alternativa se intensificou. Os biocombustíveis são uma alternativa para a redução da dependência da queima de combustíveis derivados de petróleo. No Brasil, as projeções de produção de biocombustíveis são otimistas quando o cenário produtivo é analisado. Com incentivos fiscais trazidos pela Constituição Federal de 1988 e por programas governamentais como o Renovabio, a produtividade tem se intensificado nos últimos anos, com destaque para a produção de bioetanol. O Bioetanol pode ser dividido em: bioetanol de primeira geração (1G), gerado a partir mosto da cana-de-açúcar onde os açúcares biodisponíveis são convertidos a álcool etílico por processo fermentativo ou bioetanol de segunda geração (E2G) que é produzido por meio de hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos seguido da fermentação de açúcares disponíveis liberados no pré-tratamento. Este produto já possui tecnologia consolidada no cenário internacional e através de empresas privadas e incentivos governamentais, é possível obter a produção de etanol de segunda geração em escala comercial em nível nacional. A produção deste composto no Brasil, é um marco para a transição energética, visto que é possível produzir cerca de 45% a mais de bioetanol sem que haja o aumento de terras produtivas, o que apresenta vantagens não apenas econômicas, mas socioambientais. A produção do etanol de segunda geração, possui baixa pegada de carbono e não demanda desmatamento de novas áreas para plantio de cana-de-açúcar. Com os desafios e vantagens expostos, este trabalho, através de uma revisão bibliográfica, visou discorrer sobre o processo produtivo do etanol de segunda geração, e como este biocombustível pode ser aplicado como alternativa para o aumento da produção de energia renovável no país. Através da revisão realizada, conclui-se que, apesar da necessidade de alto investimento inicial para sua produção e dos pontos críticos no que tange o ciclo produtivo, o Etanol de Segunda Geração, é uma alternativa viável com valor agregado para o aumento da produção de bioetanol no país. Recomenda-se, após revisão da literatura, que no que diz respeito à etapa da fermentação para quebra de pentoses e hexoses, que haja maior número de pesquisas que definam melhor quais microrganismos realizam maior consumo desses açúcares.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Etanol de Segunda Geração; Bioetanol; Energias Renováveis; Material lignocelulósico; Descarboxilação. Xilose.

ABSTRACT

With growing international concern about the increase in pollution caused by the burning of fossil fuels, the search for alternative energy sources has intensified. Biofuels are an alternative to reducing dependence on burning petroleum-derived fuels. In Brazil, biofuel production projections are optimistic when the production scenario is analyzed. With tax incentives brought by the 1988 Federal Constitution and government programs such as Renovabio, productivity has intensified in recent years, with emphasis on bioethanol production. Bioethanol can be divided into: first generation bioethanol (1G), generated from sugar cane must where the bioavailable sugars are converted to ethyl alcohol through a fermentative process or second generation bioethanol (E2G) which is produced through enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials followed by fermentation of available sugars released in pre-treatment. This product already has consolidated technology on the international scene and through private companies and government incentives, it is possible to obtain the production of second generation ethanol on a commercial scale at a national level. The production of this compound in Brazil is a milestone for the energy transition, as it is possible to produce around 45% more bioethanol without increasing productive land, which presents not only economic but also socio-environmental advantages. The production of second-generation ethanol has a low carbon footprint and does not require the deforestation of new areas to plant sugar cane. With the challenges and advantages exposed, this work, through a bibliographical review, aimed to discuss the production process of second generation ethanol, and how this biofuel can be applied as an alternative to increasing the production of renewable energy in the country. Through the review carried out, it is concluded that, despite the need for high initial investment for its production and the critical points regarding the production cycle, Second Generation Ethanol is a viable alternative with added value for increasing the production of bioethanol in the country. It is recommended, after reviewing the literature, that there is no respect for the fermentation stage to break down pentoses and hexoses, that there be a greater number of research that better defines which microorganisms consume the greatest amount of these sugars.

Key-words: Biofuels; Second Generation Ethanol. Bioethanol; Renewable energy; Lignocellulosic material; Decarbonization. Xylose;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura (1) - Rota metabólica de transformação da glicose a piruvato.....	11
Figura (2) - Fórmula estrutural da celulose.....	13
Figura (3) - Fluxograma de etapas de produção do Etanol de Segunda Geração.....	15
Figura (4) - Conversão de biomassa lignocelulósica a celulose, hemicelulose e lignina.....	16
Figura (5) - Representação esquemática da ação de enzimas celulases.....	23
Figura (6) - Formação de furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico a partir de monossacarídeos hexoses e pentoses em meio ácido.....	24
Figura (7) - Via de conversão da D-xilose a D-xilulose5-fosfato.....	26
Figura (8) - Via das pentoses-fosfato e a sua junção com o metabolismo de açúcares.....	27
Figura (9) - Modelo de aparelho destilador do álcool etílico.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela (1) - Total de artigos encontrados na primeira busca nas plataformas acadêmicas.....	5
Tabela (2) - Total de artigos com pelo menos duas palavras-chave e com resumos lidos.....	5
Tabela (3) - Total de artigos utilizados para a construção do referencial teórico.....	6
Tabela (4) - Total de artigos e referências citadas.....	6
Tabela (5) - Principais fontes de biocombustíveis x Custos de Produção e rendimento.....	9

LISTA DE ABREVIATURAS

1G	Etanol de Primeira Geração
AFEX	Expansão de Fibra de Amônia
APR	Reciclagem de Amônia
B3	Bolsa de Valores
BDTD	Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CO ₂	Dióxido de Carbono
CBIO	Crédito de Carbono
E2G	Etanol de Segunda Geração
ED	Enter-Doudoroff
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FIBEX	Extrusão da Fibra de Amônia
EMP	Embden-Meyerhof-Parnas
NADH	Dinucleotídeo de nicotinamida e adenina
PPK	Via Heterolática ou Fosfocetolase
PIB	Produto Interno Bruto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	5
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
4.1 Biocombustíveis.....	7
4.2 O bioetanol derivado da cana-de-açúcar.....	9
4.3 O bioetanol de primeira geração (1G).....	10
4.4 O Etanol de segunda geração (E2G) derivado de materiais lignocelulósicos.....	12
4.4.1 Celulose.....	13
4.4.2 Hemicelulose.....	13
4.4.3 Lignina.....	14
4.5 Cadeia produtiva do etanol de segunda geração.....	14
4.5.1 Pré - Tratamento.....	15
4.5.1.1 Pré - tratamentos físicos.....	17
4.5.1.2 Pré - tratamentos químicos - Compostos ácidos.....	17
4.5.1.3 Pré - tratamentos químicos - Compostos alcalinos.....	18
4.5.1.4 Pré - tratamentos físico-químicos combinados.....	18
4.5.2 Hidrólise dos açúcares liberados no pré-tratamento.....	21
4.5.2.3 Inibidores de fermentação gerados durante a hidrólise.....	23
4.5.3 Fermentação.....	24
4.5.3.1 Rota de conversão da xilose a etanol.....	25
4.5.4 Lavagem de CO ₂ e destilação do etanol.....	28
4.6 Os desafios da produção de Etanol de Segunda Geração em escala comercial.....	29
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	30
6 REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço do setor industrial, o aumento da queima de combustíveis fósseis para alimentar máquinas do setor fabril e motores de automóveis se fez mais presente, trazendo dependência do uso de combustíveis derivados de petróleo para alimentar a demanda energética da época. Entretanto, após a eclosão de duas crises na década de 70 (1973 e 1979) e posteriormente na década de 90, em 1990, o preço do petróleo aumentou consideravelmente (Melo, 2008).

As pesquisas apontando sobre os riscos da queima desses combustíveis, devido às suas altas emissões de dióxido de carbono (CO₂) também surgiram na mesma época (Melo, 2008). O aumento da emissão de poluentes decorrentes da queima de combustíveis fósseis, está diretamente relacionado às mudanças climáticas e aumento do efeito estufa antrópico no planeta (Júnior *et al.*, 2009).

O histórico de mitigação da dependência do uso de fontes fósseis e redução de impactos causados pela queima desses combustíveis, obteve maior visibilidade a partir dos estudos realizados pelo Clube de Roma entre 1968 e 1976. Na mesma época, em Estocolmo no ano de 1972, foi instituído o primeiro marco para o debate sobre o tema, seguido do relatório emitido pelo Conselho Ambiental *Council on Environment Quality* durante o governo de Jimmy Carter em 1980 (Piva, 2010).

Outro marco importante para os compromissos estabelecidos em nível internacional, ocorreram durante a Terceira Conferência das Nações Unidas sobre mudanças climáticas em 1997, com o Protocolo de Kyoto. Durante esta agenda, foi estabelecido o compromisso dos países envolvidos em reduzir a emissão de gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa antrópico (Santos, 2020).

Este compromisso foi trazido para o Brasil por meio do Decreto Legislativo nº 144 de 7 de fevereiro de 2002 que aprova o texto do Protocolo de Kyoto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Através deste decreto foi estabelecido o empenho do Brasil com a redução de emissões de gases de efeito estufa, mesmo que o texto aprovado não previsse a obrigação dessas reduções para países em desenvolvimento, como o Brasil era considerado na época (Senado Federal, 2002).

O compromisso internacional estabelecido pelo Protocolo de Kyoto foi um dos precursores na busca por inovação em fontes de energias capazes de diminuir ou até mesmo sanar a dependência de utilização de combustíveis fósseis, que têm como matéria-prima o petróleo (Barreto, 2017). Combustíveis de origem fóssil apresentam em sua composição

longas cadeias de hidrocarbonetos tornando-os fontes de emissão de CO₂ durante sua queima para transformação em energia. O CO₂ é um gás que se acumula na atmosfera tornando-se um potencial precursor do agravamento do efeito estufa antrópico no planeta (Coutinho *et al.*, 2018).

Logo, entendendo-se o agravante de poluição gerado pela queima desses combustíveis, mas considerando também a necessidade de abastecimento de energia para o setor fabril e automotivo, o estabelecimento de fontes de energias renováveis fez-se necessário (Coutinho *et al.*, 2018).

Energias renováveis são definidas como aquelas advindas de fontes naturais consideradas inesgotáveis pois são naturalmente reabastecidas. As fontes que fornecem energia são consideradas limpas por não alterarem o balanço térmico do planeta (Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, 2006).

Uma das fontes de energias renováveis que apresenta uma crescente de estudos são os biocombustíveis. Biocombustíveis são compostos de origem biológica com potencial de uso para produção de energia. Considerados fontes de energia de origem “limpa” por emitirem menos gases de efeito estufa durante sua queima quando comparados aos combustíveis de origem fóssil (Brasil, 2020).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biocombustíveis. Em nível internacional está atrás apenas dos Estados Unidos, fato este atrelado a grande capacidade produtiva do país com terras agricultáveis, onde ocorre o plantio de grande parte de matérias-primas. Os avanços alcançados com a qualidade da pesquisa brasileira sobre o tema também contribuem para esta posição no ranking mundial. As pesquisas no país sobre a produção deste composto existem desde 1920, entretanto, a expansão de estudos se deu com a criação do Programa Nacional do Alcool (Proálcool) em 1975, programa de incentivo a estudos e produção de etanol (Santos, 2020).

O incentivo à produção de biocombustíveis não é tratado no Brasil apenas por este programa, mas também em uma abordagem legalista instituída pela Constituição Federal de 1988. O incentivo exposto pela constituição visa trazer incentivos fiscais como a tributação menor de impostos sobre os biocombustíveis quando comparados a combustíveis de origem fóssil. Em seu capítulo VI, artigo 225, inciso § 1º, parágrafo VIII, tal regime de tributação é instituído:

(...) VIII - manter regime fiscal favorecido para os biocombustíveis destinados ao consumo final, na forma de lei complementar, a fim de assegurar-lhes tributação inferior à incidente sobre os combustíveis fósseis, capaz de garantir diferencial competitivo em relação a estes, especialmente em relação às contribuições de que tratam a alínea "b" do inciso I e o inciso IV do caput do art. 195 e o art. 239 e ao

imposto a que se refere o inciso II do caput do art. 155 desta Constituição (...) (Brasil, 1988).

No Brasil, além das medidas legais e do programa Proálcool, também é importante destacar a Política Nacional de Biocombustíveis trazida pelo Renovabio, o maior programa de descarbonização da matriz energética brasileira em termos de transportes. A descarbonização é um termo utilizado para definir o objetivo de reduzir e neutralizar o lançamento de gás carbônico na atmosfera através da utilização de fontes de energias renováveis que tenham neutralidade de gases do efeito estufa durante sua combustão (Almeida; Rodrigues, 2022).

Este programa estabelece um mercado de créditos de carbono onde os distribuidores de biocombustíveis podem comprar créditos de carbono (CBIO) para comprovar sua aderência às metas estabelecidas na Política Nacional de Biocombustíveis. Um CBIO de acordo com a Política Nacional de Biocombustíveis estabelecida pela Lei Federal 13.576 de 26 de dezembro de 2017 em seu art.5º parágrafo V, é um crédito de descarbonização (Brasil, [s.d]).

Com a instituição deste programa, os produtores e distribuidores compõem a parte obrigada a adquirir crédito de carbono o que possibilitou ao Brasil a negociação desses créditos na Bolsa de Valores (B3). Estima-se que aproximadamente 15 milhões de CBIO's foram negociados, gerando um volume financeiro de R\$650 milhões para o país. Tais medidas governamentais adotadas, demonstram o potencial brasileiro na produção de biocombustíveis e energias renováveis (Brasil, [s.d]).

De acordo com Branco (2013), os biocombustíveis mais viáveis para produção são o bioetanol e o biodiesel. Em seu artigo, Vidal (2022) estima que cerca de 45% da energia produzida e 18% dos combustíveis utilizados no Brasil são renováveis. Segundo dados da Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2021) a produção realizada em 2021 foi de aproximadamente 34 bilhões de litros de etanol e 6,4 bilhões de litros de biodiesel, derivados principalmente da cana-de-açúcar, com mais de 660 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzidos.

Diante do exposto, a produção de bioetanol é apontada com grande importância para o cenário da produção de energias renováveis. O etanol de segunda geração, apesar de novo quanto a produção no Brasil, tem importância no aumento da produção de biocombustíveis e se apresenta como uma alternativa otimista para agregar na produção nacional. Tal agregação contribui para a transição da matriz energética no país e no alcance de objetivos

instituídos pelo programa Renovabio de descarbonização. Portanto este trabalho visou apresentar as etapas produtivas do etanol de segunda geração, seus desafios e vantagens e como através deste composto, é possível que haja o aumento da produção de biocombustíveis no Brasil, sem aumento de terras agricultáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar uma revisão bibliográfica acerca da produção do Etanol de Segunda Geração como alternativa para aumento da produção de biocombustíveis.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Apresentar o conceito de biocombustíveis;
- b) Explicar a representação de biocombustíveis na matriz energética brasileira;
- c) Explicar as macro etapas envolvidas no processo de produção do etanol de segunda geração;
- d) Explicar as diferenças de produção do etanol de primeira e de segunda geração;
- e) Identificar as vantagens e desvantagens da produção do etanol de segunda geração.

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este trabalho visou apresentar uma revisão bibliográfica sobre os aspectos de produção do Etanol de Segunda Geração no Brasil. Para tal, foram utilizadas bases de dados acadêmicos para busca de artigos científicos, bases como: Google Acadêmico, Scielo (Scientific Electronic Library Online), plataforma do Ministério da Educação - CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), Science Gov, BDTD (Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações) e o site Planalto.gov, disponibilizado pelo Governo Federal, utilizado para revisão da legislação pertinente ao trabalho.

Nessas plataformas, para escolha dos artigos selecionados, foram utilizados artigos publicados a partir de 2005, que contemplaram palavras-chaves como: biocombustíveis, fontes de energia não renováveis, álcool, etanol de segunda geração, lignocelulose, terras agricultáveis, produção de energia, energias renováveis, bioetanol. Na primeira etapa, as palavras-chave foram inseridas nessas plataformas e o volume de artigos encontrados foi contabilizado, conforme consta na Tabela (1).

Na segunda etapa de revisão, os artigos encontrados, passaram por outra seleção que consistiu em separar apenas os artigos que apresentassem pelo menos duas das palavras-chaves mencionadas, os artigos que possuíam essas características tiveram seus resumos lidos. A Tabela (2) expõe o total de artigos obtidos nesta etapa.

Por fim, na última etapa os artigos que tiveram seus resumos lidos e que apresentaram informações necessárias para construção desta revisão bibliográfica, foram lidos na íntegra e utilizados como referencial para construção do trabalho, sendo apontados na Tabela (3) com os quantitativos. Após todos os trabalhos lidos na íntegra, foram selecionados os trabalhos quantificados na Tabela (4) para que os autores fossem citados direta ou indiretamente.

Tabela (1) - Total de artigos encontrados na primeira busca nas plataformas acadêmicas

Tabela 1 - Total de Artigos encontrados na primeira busca nas plataformas acadêmicas					
Plataforma	Scielo	Google Academico	Capes	Science Gov	BDTD
Palavra-Chave					
Biocombustíveis	111	208	104	83	26
Lignocelulose	204	301	90	74	32
Energia não renovável	182	120	103	108	92
Álcool	705	803	285	118	206
Etanol de segunda geração	409	426	389	104	100
Biomassa	306	289	190	70	105
Total de Artigos	1917	2147	1161	557	561

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela (2) - Total de artigos com pelo menos duas palavras-chave e com resumos lidos.

Tabela 2 - Total de artigos com pelo menos duas palavras-chave e com resumos lidos					
Plataforma	Scielo	Google Academico	Capes	Science Gov	BDTD
Palavra-Chave					
Biocombustíveis	22	23	11	16	9
Lignocelulose	32	52	22	15	7
Energia não renovável	12	36	28	16	5
Álcool	28	26	25	11	6
Etanol de segunda geração	39	40	32	10	3
Biomassa	21	28	10	7	15
Total de Artigos	154	205	128	75	45

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela (3) - Total de artigos consultados para a construção do referencial teórico.

Tabela 3 - Total de artigos utilizados para construção do referencial teórico					
Palavra-Chave	Scielo	Google Academico	Capes	Science Gov	BDTD
Biocombustíveis	6	4	1	8	1
Lignocelulose	8	6	12	9	0
Energia não renovável	2	1	3	2	0
Álcool	6	8	6	9	2
Etanol de segunda geração	7	6	9	11	2
Biomassa	1	2	3	1	1
Total de artigos	30	27	34	40	6

Fonte: Elaboração do autor.

Tabela (4) - Total de artigos e referências citadas.

Tabela 4 - Total de artigos citados direta e indiretamente					
Palavra-chave	Scielo	Google Acadêmico	Capes	Science Gov	BDTD
Biocombustíveis	2	2	3	4	2
Lignocelulose	4	1	8	3	1
Energia Não renovável	3	6	1	2	3
Álcool	1	5	2	6	4
Etanol de segunda geração	6	6	4	1	2
Biomassa	2	3	2	1	3
Total de Artigos	18	23	20	17	15

Fonte: Elaboração do autor.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Biocombustíveis

De acordo com a redação estabelecida pela Lei Federal nº 11.097 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, no art.4º parágrafo XXIV, um biocombustível é um combustível derivado de biomassa renovável utilizado em motores a combustão interna ou conforme regulamento, utilizado para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial, ou totalmente os combustíveis de origem fóssil.

Toda biomassa orgânica que é exposta a processos de combustão para oxidação do carbono e hidrogênio para disponibilizar bioenergia, dióxido de carbono e água é considerada um biocombustível. Alguns autores relacionam o processo de pirólise aos biocombustíveis, onde a matéria-prima orgânica exposta a temperaturas acima de 160 °C libera óleos pirolíticos que são capazes de causar inflamação sem combustão (Barbieri, 2009).

Os biocombustíveis apresentam como uma das características principais, a capacidade de neutralidade em termos de emissão *versus* absorção de carbono quando possuem origem vegetal, visto que o dióxido de carbono emitido na queima destes compostos pode ser reabsorvido pelas plantas (usadas como fontes de matéria-prima) durante o processo de fotossíntese (Mota; Monteiro, 2013 *apud* Melo, 2020).

Estes compostos são classificados pela de acordo com a origem que possuem e podem ser de três tipos: (1) os de queima direta para uso doméstico, (2) os de queima indireta para fornecimento industrial na cogeração elétrica e (3) biocombustíveis líquidos para transporte. Os biocombustíveis podem ainda ser de primeira geração, produzidos a partir de açúcares, amidos e óleos vegetais ou de segunda geração com o aproveitamento da biomassa lignocelulósica (FAO, 2007 *apud* Barbieri, 2009).

Os processos de conversão de biomassa em biocombustíveis podem ser diversos, variando de acordo com a matéria-prima utilizada. Entretanto, os processos de fermentação, esterificação e biodigestão são os mais aplicados pela indústria por possuírem processos conhecidos e de custo produtivo menor com relação aos outros processos de produção (Júnior *et al.*, 2009).

Conforme mencionado, os biocombustíveis representam um percentual considerável de participação na matriz energética brasileira, fato este atrelado ao grande volume de terras agricultáveis disponíveis para o plantio de matérias-primas usadas nos processos de produção. Divulgado em 2012 o Balanço Energético Nacional evidenciou que cerca de 44,1% da energia ofertada pela matriz energética brasileira foram de origem renovável.

As políticas implementadas pelo Governo Federal em junção com as condições edafoclimáticas no Brasil possibilitaram ao Brasil uma gama de possíveis fontes de produção de energias renováveis que compõem hoje a matriz energética Brasileira. Quando comparado ao cenário mundial, outros países apresentam cerca de 13,5 a 15% de energias renováveis em suas matrizes energéticas, já no Brasil o cenário é mais promissor com as fontes renováveis representando 40% da produção total de energia (EPE, 2017).

O relatório emitido pela Empresa de Pesquisa Energética em 2017 projetou a meta do Governo Federal de que até 2030 o Brasil tenha 45% da matriz energética brasileira representada por biocombustíveis com a projeção do aumento de biocombustíveis de primeira geração e o incremento da produção dos biocombustíveis de segunda geração (EPE, 2017).

Estima-se que atualmente o setor produtivo de biocombustíveis movimenta cerca de 1 milhão de empregos diretos e 3 milhões de empregos indiretos no Brasil, sendo considerado um pilar de mão de obra intensiva e de importância significativa no desenvolvimento do comércio e indústrias regionais. Estima-se que este setor produtivo é responsável por 2,5% do PIB (Produto Interno Bruto) com cerca de R\$150 bilhões acumulados no terceiro trimestre de 2016 (EPE, 2017).

Tal produtividade torna estes compostos uma alternativa para a substituição total ou parcial de combustíveis fósseis, por suas vantagens ambientais e econômicas. No cenário nacional, o principal biocombustível produzido no Brasil, é o etanol derivado da cana-de-açúcar, ou seja, o bioetanol (Cascone, 2007 *apud* Júnior *et al.*, 2009).

O bioetanol pode tanto ser de primeira geração, quanto de segunda geração com o uso de material lignocelulósico como matéria-prima. O autor Barbieri (2009) sugere em seu trabalho que os biocombustíveis de primeira geração são apenas uma solução ponte para a transição da matriz energética brasileira, entretanto os combustíveis de segunda geração serão capazes de complementar a produção energética de baixo carbono e ao mesmo tempo auxiliar na redução do uso de terras férteis e desmatamento para o plantio de monoculturas utilizadas na produção de biocombustíveis de primeira geração.

4.2 O bioetanol derivado da cana-de-açúcar

A oferta produtiva brasileira de biocombustíveis de origem vegetal, possui ampla representação comparada à produção mundial. O principal biocombustível produzido no Brasil é o bioetanol derivado da cana-de-açúcar. A média de produção estimada anualmente é de 20 bilhões de litros por ano, com crescimento previsto de produção estimada para 2023/2024 de aproximadamente 0,6%, com 674,9 milhões de litros acumulados nos quatro primeiros meses da safra 2023/24 (CONAB, 2023).

Este produto é extraído através de processos fermentativos devido a suas quantidades significativas de açúcares disponíveis que podem ser convertidos a álcool etílico. Os açúcares presentes são convertidos através do processo de fermentação alcoólica por meio de leveduras. Como resultado do processo, são gerados resíduos do processo que são a vinhaça da cana-de-açúcar e o bagaço da cana (Nunes, 2017). A tabela (5) demonstra como a cana-de-açúcar possui maior eficiência produtiva com relação a outras fontes vegetais (BNDES, 2008):

Tabela (5) - Principais fontes de biocombustíveis x Custos de Produção e rendimento.

Biocombustível	Matéria-prima	Redução na emissão de gases de efeito estufa	Custo de produção	Produção de biocombustível por hectare	Terras utilizadas
Bioetanol	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado	Terras férteis
Bioetanol	Cana-de-açúcar	Alto	Baixo	Alto	Terras férteis
Biodiesel	Óleos de sementes (canola, soja etc.)	Moderado	Moderado	Baixo	Terras férteis
Biodiesel	Óleo de palma	Moderado	Moderado a baixo	Moderado	Terras litorâneas e úmidas

Fonte: Adaptado, Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social, 2008, p.69.

Quando comparada a outras matérias-primas vegetais, a cana-de-açúcar apresenta vantagens como a redução da emissão de gases de efeito estufa, menor custo de manutenção

da cultura e maior produção de biocombustível por hectare (Litro/hectare) (BNDES, 2008). Atualmente, é possível que o bioetanol derivado da cana-de-açúcar seja obtido com aproveitamento integral da matéria-prima.

4.3 O bioetanol de primeira geração (1G)

O etanol de primeira geração pode ser obtido por diferentes fontes vegetais, como milho, cana-de-açúcar, beterraba, mandioca, sorgo, resíduos agrofloretais, ou seja, qualquer fonte vegetal com açúcares fermentáveis disponíveis que permitam a fermentação e conversão a etanol. A escolha da matéria-prima a ser utilizada deve priorizar a quantidade de açúcares a emissão de carbono, produtividade da cultura escolhida por região, entre outros fatores (Sonego, 2016).

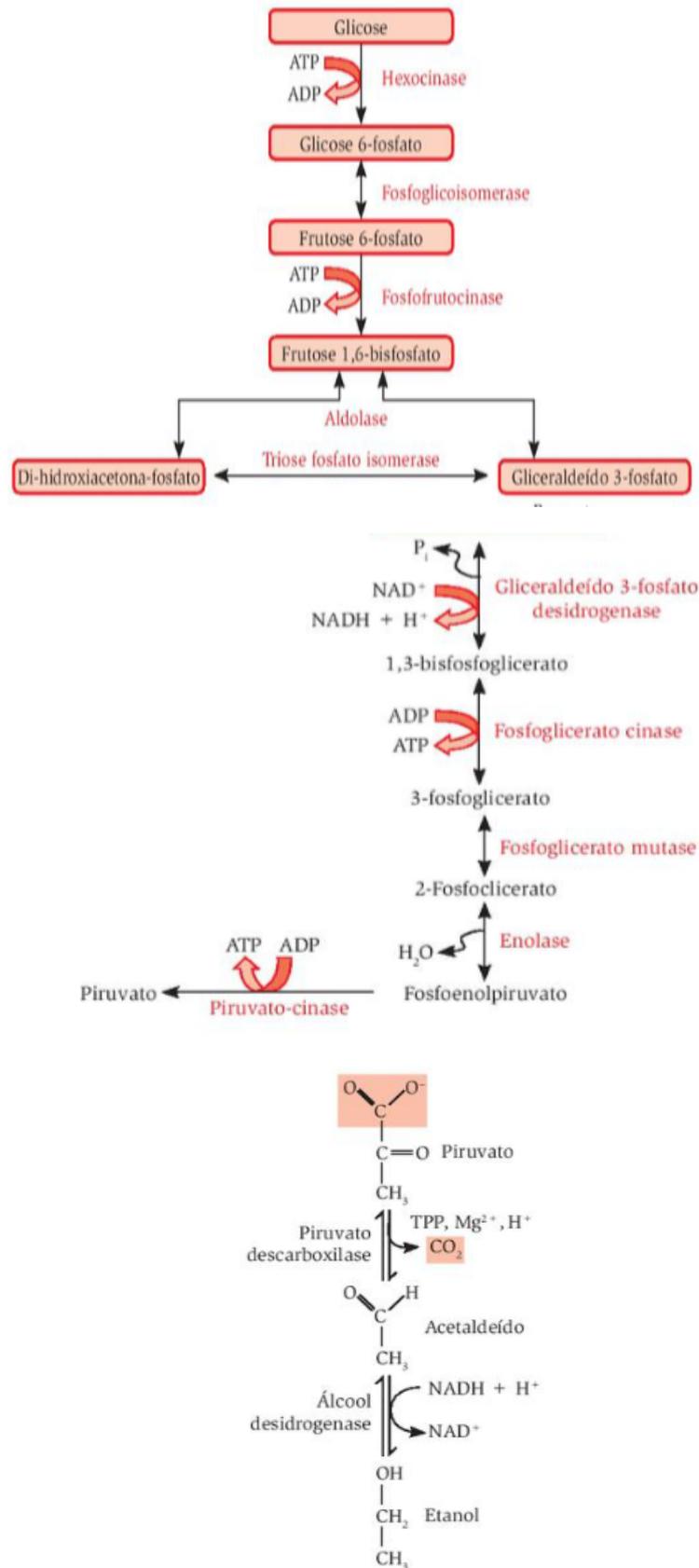
A cana-de-açúcar, por apresentar baixa emissão de carbono em sua produção, boa disponibilidade de açúcares fermentáveis e adaptabilidade de plantio em diversas regiões, é, atualmente, uma das opções de matéria-prima para produção de bioetanol mais utilizadas, chegando a 660 milhões de toneladas colhidas em 2022 (Sonego, 2016).

Nas destilarias que produzem 1G a matéria-prima inicialmente passa pelos processos de (1) moagem para obtenção do caldo, (2) tratamento do caldo obtido com a remoção de partículas como bagacilho, argila ou areia e (3) aplicação de pré-tratamento físico-químico que visa à máxima remoção de colóides e não açúcares para que o mosto obtido tenha baixa turbidez, formação de cor mínima, uma boa taxa de sedimentação e baixo teor de cálcio (Borges *et al.*, 2011).

Após a moagem da matéria-prima e aplicação do pré-tratamento, processo produtivo do 1G seguirá para a etapa seguinte que é a fermentação. O principal grupo de leveduras utilizadas nesta etapa bioquímica são as *Saccharomyces cerevisiae*. Para que a levedura realize a conversão de açúcares a etanol, é necessário que a sacarose presente na cana-de-açúcar, seja convertida, através da hidrólise enzimática, inicialmente em D-glicose e D-frutose através da enzima invertase que é produzida pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* (Santos, 2018).

Com as moléculas de D-Glicose e D-Frutose, a etapa de fermentação ocorre formando álcool etílico e dióxido de carbono. Este processo ocorre inicialmente com a conversão da molécula de glicose a gliceraldeído 3-fosfato. Posteriormente o gliceraldeído 3-fosfato será convertido a piruvato, essas etapas são demonstradas pela figura (1). O piruvato formado será descarboxilado a acetaldeído que será transformado em etanol.

Figura (1) - Rota metabólica de transformação da glicose a piruvato.



Fonte: Adaptado de: (Galante, Araújo e Vinicius, 2019, p.343 - 351).

Ao final do processo de fermentação o álcool será destilado e o dióxido de carbono será removido com a lavagem de gás. Alguns ácidos também podem ser produzidos nesta etapa: ácido succínio, ácido acético e ácido láctico. A presença desses ácidos pode resultar no aumento do consumo de ATP (energia) pelas leveduras, ou seja, a energia da reação que seria utilizada para fermentação pode ser desviada para a regulação do pH interno das leveduras (Masson, 2013).

Os resíduos gerados nesta produção são: a vinhaça de cana e o bagaço da cana-de-açúcar (Silva et al., 2013). A vinhaça de cana, é um resíduo com cheiro forte, coloração marrom-escura, baixo pH, além de ser um composto com alta demanda de oxigênio (DBO). Entretanto por sua alta concentração de nutrientes essenciais para produções agrícolas (Potássio, Fósforo e Nitrogênio) pode ser aplicada como agregador na fertirrigação, sendo esta, sua utilização mais comum dentro de indústrias sucroalcooleiras. Por ser um composto com pré-disposição para poluição ambiental, é necessário que a sua aplicação siga os critérios de aplicação determinados pela Norma Técnica P.4, 231 de fevereiro de 2015 estabelecida pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo onde processos de tratamento são aplicados na vinhaça de cana e a quantidade aplicada no solo não ultrapasse o valor estipulado por hectare (CETESB, 2015).

Já o bagaço da cana-de-açúcar é um composto rico em material lignocelulósico. Anteriormente suas únicas utilizações eram: a produção de *pellets* ou usado para queima nas caldeiras devido a seu alto poder calorífico. Entretanto, em estudos realizados na última década, o potencial de uso desse resíduo como adsorvente em processos de biorremediação para remoção de compostos metálicos do solo, ou em meios aquosos foi identificado. Além das utilizações mencionadas, as indústrias sucroalcooleiras conseguem, atualmente, transformar este resíduo em etanol de segunda geração (Hoffelder, 2011).

4.4 O Etanol de segunda geração (E2G) derivado de materiais lignocelulósicos

O etanol de segunda geração, de acordo com Lorenzi e Andrade (2019), pode ser definido como o etanol extraído de açúcares presentes na parede celular de uma matéria-prima vegetal. Para o E2G produzido através da cana-de-açúcar o insumo utilizado é o bagaço da cana-de-açúcar.

O bagaço residual, é basicamente composto por 45% de celulose, material mais abundante na biomassa. O restante da composição é distribuído em 35% de hemicelulose, responsável por realizar a interligação da celulose em microfibrilas à lignina. E por fim, o

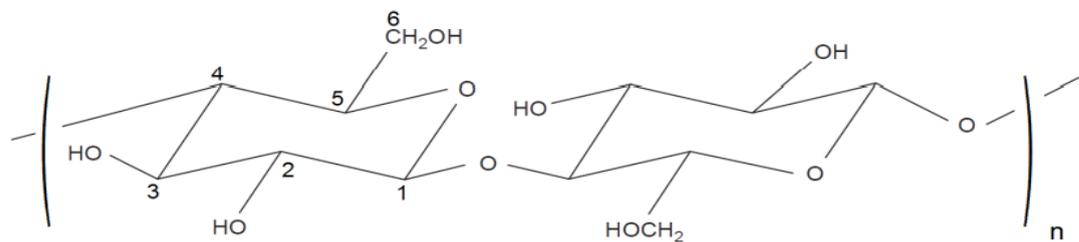
último componente, responsável por aproximadamente 20% da composição do bagaço, é a lignina. A lignina é uma estrutura que compõem resistência à célula vegetal e ao final do processo pode ser utilizada para gerar energia nas caldeiras, por seu alto poder calorífico, e os demais 5% são cinzas inorgânicas (Bouro, 2021).

4.4.1 Celulose

A celulose é um polímero linear formado por monômeros, com alto peso molecular e que possui ligações glicosídicas do tipo β -1,4 conforme demonstrado na Figura (2) (Ogeda; Petri, 2010).

Para que ocorra a quebra das estruturas presentes na celulose, é necessário a atuação de um complexo enzimático denominado celulases que atuarão em regiões diferentes da molécula. As celulases podem ser divididas em 3 tipos: endo-1,4- β -Dglucanases, exo-1,4- β -Dglucanases e as 1,4- β -D-glucosidades. (Wooley et al., 1999 *apud* Moreira, 2015).

Figura (2) - Fórmula estrutural da celulose.



Fonte: (O'Sullivan, 1997 *apud* Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, 2015 p.26).

4.4.2 Hemicelulose

De acordo com Brienzo (2010) a hemicelulose é a segunda estrutura mais abundante nos materiais lignocelulósicos. O termo “hemicelulose” não define um composto único, mas sim uma classe de compostos de polímeros que estão presentes em vegetais ricos em fibras (Lino, 2015). Esta estrutura é constituída por cerca de 200 unidades residuais de açúcares, dentre os quais vale destacar os grupos das pentoses: D-xilose, L-arabinose e L-ramnose as hexoses: glicose, manose e galactose e os ácidos urônicos: ácidos 4-O-metil glucurônico e ácido galactorônico.

Este polímero se diferencia da celulose por conter um ou mais tipos resíduos de açúcares não cristalinos, ou por duas ou mais unidades na forma de xiloglucanas, 4-O-metil-glucuronoxilana e por possuir moléculas com tamanho inferior às moléculas que compõem a celulose (Roldi, 2017).

Os açúcares presentes na hemicelulose são açúcares compostos por cinco carbonos (pentoses) ou por seis carbonos que, após condensados, são denominados de pentosanas ou hexanas (Henrique, 2014).

Como mencionado, a hemicelulose não é um composto único, mas sim, uma junção de diferentes tipos de açúcares que compõem essa estrutura. Cada vegetal fibroso terá em sua composição uma porção predominante de açúcar. No caso do bagaço de cana-de-açúcar, o principal açúcar encontrado é a xilose (Henrique, 2014).

4.4.3 Lignina

A lignina é um polímero aromático e poroso. É o terceiro composto mais abundante no material lignocelulósico e o segundo de maior abundância no mundo, que atua como constituinte para proporcionar resistência às células vegetais (Salve, 2020).

A estrutura desta molécula é formada por unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Carvalho, 2018). As unidades desta molécula estão ligadas através de ligações de dois tipos: ligações éter, através do oxigênio presente no grupo hidroxila do anel fenólico ou ligações de carbono C-C. A grande parte das ligações presentes nas ligninas são do tipo éter (Roldi, 2017).

As ligninas que estão disponíveis para comercialização derivam de duas categorias: as ligninas provenientes de aproveitamento de biomassa para produção de biocombustíveis e as derivadas de processos de polpação de soda, que advém de resíduos agrícolas. Para que a utilização da lignina como fonte de energia seja realizada, não é necessário nenhum tratamento específico posterior a sua extração. Atualmente, em biorrefinarias que produzem E2G, estes compostos extraídos durante o processo de produção, são utilizados em caldeiras de leito poroso para queima e conversão à energia (Bezerra, 2016).

4.5 Cadeia produtiva do etanol de segunda geração

Como mencionado, o etanol de segunda geração é um biocombustível derivado de materiais lignocelulósicos que serão transformados a etanol, por meio da degradação de polissacarídeos contidos nas paredes celulares de células vegetais. Este processo de quebra,

pode ser dividido em macro etapas que são elas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e destilação (Zamberlan, 2020).

Importante destacar que as etapas do pré-tratamento e hidrólise enzimática são etapas diferentes do etanol de primeira geração. Além disso, são etapas “gargalo” no processo produtivo do E2G, visto que determinam o rendimento final do processo. Abaixo, a figura (3) demonstra as etapas envolvidas no processo de produção do etanol de segunda geração.

Figura (3) - Fluxograma de etapas de produção do Etanol de Segunda Geração.



Fonte: Elaboração do autor.

4.5.1 Pré - Tratamento

A primeira etapa do processo produtivo do E2G, consiste no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, que por possuir uma estrutura complexa, necessita de tratamentos que visam à solubilização da fração C5, ou seja, a quebra das estruturas da biomassa que possuem 5 carbonos, o aumento da área superficial para aumento da porosidade da estrutura e por fim, a redução da cristalinidade da celulose, para facilitar a ação dos agentes hidrolisadores que atuarão nas etapas seguintes do processo (Batista *et al.*, 2021).

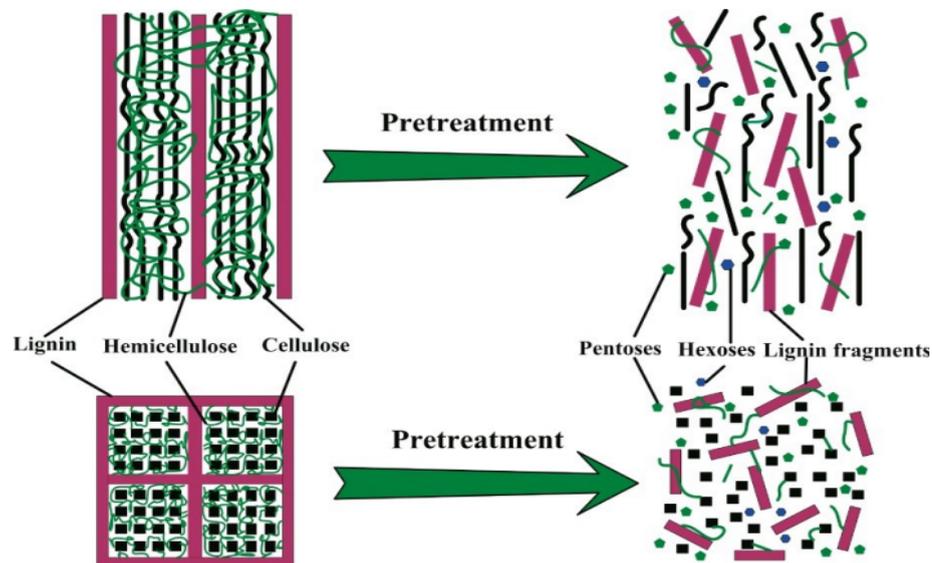
O tratamento da biomassa lignocelulósica é fundamental para a viabilidade do processo de produção. A escolha do método de pré-tratamento, também é importante, pois, dependendo do processo escolhido, o consumo de água e a formação de compostos que podem atuar como inibidores da ação de microrganismos fermentadores ocorrerá, causando a redução da quantidade e qualidade de etanol produzido (Woiciechowski *et al.*, 2017). A Figura (4) apresenta como o pré-tratamento atua, gerando a desorganização do material lignocelulósico.

Cada tipo de pré-tratamento altera de forma diferente a estrutura da biomassa e as aplicações de cada método dependerão dos equipamentos disponíveis, de quais modificações se pretende ter na estrutura do material lignocelulósico, ou de que vegetal a biomassa lignocelulósica é derivada. Cada estrutura vegetal possui mais ou menos porções de celulose, hemicelulose e lignina, e ambas estruturas possuem conformações diferentes, a depender de

qual material vegetal são derivadas, o que confere maior ou menor resistência à célula vegetal (Nakaema, 2021).

Atualmente, existem diversos métodos de pré-tratamento que podem ser empregados para que haja o desarranjo das estruturas que compõem a matéria prima lignocelulósica, métodos que podem ser divididos em: físicos, químicos, biológicos, ou uma combinação entre os três. Métodos físicos combinados podem ser: moagem e cavitação ou pirólise; métodos químicos com uso de ácidos ou soluções alcalinas, métodos biológicos os que utilizam microrganismos e por fim métodos físico-químicos como explosão de vapor (Junior, 2018).

Figura (4) - Conversão de biomassa lignocelulósica a celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: (Batista *et al.*, 2021 *apud* Zhao ; Zhang ; Liu , 2012).

Os açúcares fermentáveis presentes no bagaço da cana-de-açúcar estão presentes em formas de polissacarídeos (hemicelulose e celulose). Por se tratar de uma matéria-prima vegetal, as células que a compõem o bagaço são recobertas por camadas de fibrilas de celulose que estão paralelamente alinhadas. Nesta etapa, portanto, tem-se como objetivo principal, o rompimento das estruturas da lignina que recobrem os polissacarídeos fermentáveis, gerando um desarranjo da célula vegetal a três frações menores: celulose, hemicelulose e lignina (Bes *et al.*,2017).

4.5.1.1 Pré - tratamentos físicos

Nos métodos de pré-tratamento físicos, o material lignocelulósico pode ser moído através do método de esmerilhamento, corte e moagem, com o uso de martelos ou com esferas de compressão. Este método tem por objetivo a redução da cristalinidade da biomassa lignocelulósica. Com esta redução, ocorre o aumento da ação de enzimas durante a hidrólise enzimática sob o material, uma vez que a superfície será aumentada. Apesar da vantagem de diminuição da cristalinidade da biomassa, a porção de lignina não será removida, além deste fato, ainda há custos atrelados à demanda energética despendida para a execução deste processo, logo este método não é comumente empregado sozinho (Zheng ; Pan; Zhang, 2009).

Outro método de pré-tratamento físico que pode ser empregado é a pirólise. A pirólise consiste em um processo onde os materiais são tratados com uma temperatura superior a 300 °C, o que leva a decomposição rápida da celulose e gera como produto, resíduos gasosos e carvão residual que posteriormente é tratado por lixiviação com ácido fraco ou somente água. A porção de glicose resultante da aplicação de lixiviação é utilizada então para o crescimento microbiano e conversão a etanol (Martins, 2018).

4.5.1.2 Pré - tratamentos químicos - Compostos ácidos

Os métodos químicos utilizados podem ser ácidos, básicos ou com solventes que visam a desestruturação da parede celular das células vegetais. Os pré-tratamentos ácidos podem ser realizados com ácido sulfúrico, ou demais ácidos, como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ou, ácido nítrico que são responsáveis pela decomposição da lignina que recobre as porções de celulose e hemicelulose (Gámez *et al.*, 2006 ; Adel *et al.*, 2010 *apud* Quinelato, 2016). Alguns fatores como temperatura da reação e concentração ácida, precisam ser analisados antes da aplicação de pré-tratamentos ácidos, visto que podem favorecer a formação de furfural, 5- hidroximetilfurfural (5-HMF) e ácido acético, que são caracterizados pela sua forte inibição no processo fermentativo (Sarkar *et al.*, 2012; Assumpção, 2015).

A utilização de ácidos no pré-tratamento pode ser feita tanto em forma concentrada quanto diluída. Na aplicação de ácidos concentrados, é possível que ocorra a formação de inibidores ou corrosão dos equipamentos usados para tancagem, portanto, é necessário que haja uma etapa adicional na utilização desses ácidos que é a neutralização da biomassa e remoção dos inibidores formados e o uso de equipamentos com aço inoxidável para evitar a corrosão dos tanques de fermentação e hidrólise (Rossi *et al.*, 2014).

Em termos de eficiência produtiva, Martins (2018) apresenta dados que demonstram que a utilização de ácidos diluídos, apresenta maior segurança na etapa de pré-tratamento, uma vez que soluções com concentrações em torno de 0,1 a 2% causam menor degradação dos açúcares disponíveis e menor formação de moléculas que prejudiquem a ação dos microrganismos na etapa de fermentação.

4.5.1.3 Pré - tratamentos químicos - Compostos alcalinos

No pré-tratamento com compostos alcalinos a atuação é dada com a deslignificação intensa da biomassa, através do rompimento das estruturas fibrosas que compõem o material lignocelulósico. Estas quebras geram o rompimento das ligações de hidrogênio entre hemicelulose e lignina, gerando a remoção dos grupos acetil e causando a redução do teor de lignina para cerca de 10%. Para este tipo de pré-tratamento é possível a utilização de compostos como hidróxido de sódio, amônia, e hidróxido de cálcio (Bes *et al.*, 2017).

O hidróxido de sódio possui uma atuação interessante por atuar diretamente na quebra das ligações entre lignina e hemicelulose na estrutura do complexo lignina-hemicelulose, quebrando as ligações de éter e éster. O hidróxido de sódio também atua na quebra de ligações do tipo éster e carbono-carbono na molécula de lignina (Woiciechowski *et al.*, 2017).

Durante o processo com tratamento alcalino, a temperatura e pressão podem ser brandas o que reduz a degradação de açúcares. Entretanto, os produtos derivados desse método de pré-tratamento, resultantes das quebras das ligações de éster da lignina e sais formados ao longo do processo, precisam ser removidos antes da hidrólise enzimática e da fermentação com a lavagem da biomassa por exemplo, o que pode resultar em um alto volume de água utilizado (Nascimento, 2011 *apud* Júnior, 2018).

4.5.1.4 Pré - tratamentos físico-químicos combinados

Os métodos de pré-tratamento com meios físico-químicos mais utilizados são: explosão de vapor ou explosão da fibra de amônia *Ammonia Fiber Explosion* (AFEX). No método de explosão de vapor, o material lignocelulósico é submetido durante alguns segundos a vapor saturado com alta pressão, entre 0,7 a 4,8 MPa e temperaturas que vão variar de 160 a 240 °C. Posteriormente a pressão é reduzida subitamente, gerando a descompressão e a solubilização da hemicelulose e alterações na lignina (Kumar *et al.*, 2009; Agbor *et al.*, 2011 *apud* Silva, 2017).

Já o método alcalino de explosão da fibra de amônia com 1 a 2kg de amônia líquida/kg, é dependente de variáveis como: carga d'água, temperatura, carga de amônia e tempo de reação. Para esse processo é utilizada temperatura controlada entre 70 a 100 °C, pressão de 2 MPa durante um curto período de tempo que vai de 5 a 10 minutos que visa clivar as ligações de lignina-carboidrato a fim de que a lignina seja redistribuída sobre a superfície da parede vegetal o que auxilia na redução da cristalinidade da celulose e no aumento dos poros da fibra vegetal (Andrade, 2019).

Neste método não há remoção da lignina como objetivo, mas sim a geração de pólos amorfos na celulose e modificações estruturais na lignina que permitam a adsorção de celulases. Este processo pode ocorrer em batelada ou continuamente através do processo de extrusão da fibra (FIBEX) ou através da percolação e reciclagem de amônia (APR). Como a amônia possui alto custo de mercado, sua reutilização é importante. Em indústrias sucroalcooleiras é possível que a amônia utilizada no pré-tratamento seja recuperada por meio de um vaso flash e um *stripping*, equipamento utilizado para recuperação de compostos voláteis (Goulart, 2015).

4.5.1.5 Pré - Tratamentos Biológicos

O pré-tratamento biológico tem por finalidade a despolimerização do material lignocelulósico através de enzimas produzidas por diferentes tipos de microrganismos a fim de que os açúcares se tornem mais acessíveis na etapa da hidrólise e posteriormente na fermentação alcoólica. Uma das vantagens deste pré-tratamento frente aos outros métodos, é a baixa demanda de energia e a baixa necessidade de utilização de compostos químicos (Hartmann, 2017).

Estudos de (Sindhu; Binod; Pandey, 2015; Shirkavan *et al.*, 2016 *apud* Hartmann, 2017) trazem microrganismos e suas ações específicas em termos de rendimento em etapas do processo de produção do etanol de segunda geração. Alguns exemplos de microrganismos aplicados e sua ação no processo produtivo são apresentados na Tabela (5).

Tabela 5 - Agentes biológicos e suas atuações no pré-tratamento de material lignocelulósico.

Agente biológico	Biomassa	Efeitos mais relevantes	Referência
<i>Punctularia</i> sp. TUFC20056	Colmos de bambu	50% de remoção de lignina	Suhara et al. (2012)
<i>Irpex lacteus</i>	Talos de milho	Rendimento de hidrólise de 82%	Du et al. (2011)
Consórcio fúngico	Palha	Aumento de sete vezes na hidrólise	Taha et al. (2015)
<i>Pleurotus ostreatus</i> <i>Pleurotus pulmonarius</i>	Serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	Aumento de vinte vezes na hidrólise	Castoldi et al. (2014)
Consórcio fúngico	Palha de milho	43,8% remoção de lignina / aumento de sete vezes na hidrólise	Song et al. (2013)
<i>Ceriporiopsis subvermispora</i>	Palha de trigo	Perda mínima de celulose	Cianchetta et al. (2014)

Fonte: (Sindhu; Binod; Pandey, 2015; Shirkavan *et al.*, 2016 *apud* Hartmann, 2017, p. 32), com modificações.

Importante destacar que cada microrganismo atuará de forma distinta e com resultado de pré-tratamento diferente. Para que o pré-tratamento seja aplicado no material lignocelulósico é necessário que a cepa utilizada tenha estudos preliminares quanto a eficiência e efeitos esperados no bagaço da cana-de-açúcar (Castoldi, 2016).

Fungos, naturalmente executam ciclos de carbono na natureza e através desses microrganismos o complexo polimérico de lignocelulose pode sofrer despolimerização permitindo que outros microrganismos atuem nas estruturas vegetais que estavam previamente inacessíveis antes da ação desses microrganismos (Ferraz, 2004 *apud* Hartmann, 2017).

Visando o pré-tratamento biológico a utilização de fungos apresenta predominância quanto à aplicabilidade. O principal grupamento utilizado são: fungos de podridão branca, parda e macia. Os fungos de podridão branca são capazes de degradar a lignina presente no material lignocelulósico tornando a celulose mais clara e acessível a ação de enzimas celulasas. Fungos de podridão parda (ou castanha) são capazes de degradar celulose e hemicelulose alterando de forma parcial a estrutura da lignina e ao longo dessa degradação podem secretar enzimas oxidativas e hidrolíticas em meio extracelular. Já os fungos de podridão macia, vão atuar no pré-tratamento através da secreção de enzimas celulasas, ou

seja, atuam somente na porção celulósica do bagaço da cana-de-açúcar. (Manavalan; Heese, 2015 *apud* Hartmann, 2017).

4.5.2 Hidrólise dos açúcares liberados no pré-tratamento

O conceito de hidrólise é definido como: processo onde ocorre a reação da água com qualquer composto químico em solução, que resulte em produtos sem que nenhum deles possua todos os componentes dos reagentes. A hidrólise de materiais lignocelulósicos pode ocorrer com o uso de ácidos (hidrólise ácida) ou com o uso de microrganismos que produzem enzimas específicas que atuam gerando a quebra da celulose, denominada de hidrólise enzimática (Broetto; Morais, 2012).

4.5.2.1 Hidrólise ácida (hidrólise rápida)

A hidrólise ácida é o procedimento mais antigo para obtenção de etanol a partir de material lignocelulósico realizada com altas temperaturas e pressão em um intervalo curto de duração (segundos). O processo pode ser realizado de duas formas: com ácido diluído, ou com ácido concentrado. O intuito da aplicação deste procedimento é gerar um número elevado de açúcares que são obtidos por meio da ação dos ácidos na celulose gerando rompimento das ligações glicosídicas que compõem a molécula. A aplicação de ácidos diluídos como ácido sulfúrico a 1,0% de concentração exige a aplicação de altas temperaturas. Essas temperaturas elevadas podem gerar a degradação da glicose a subprodutos que são inibidores de fermentação como o 5-hidroximetilfurfural (Komura, 2015).

Já na aplicação de ácidos concentrados que giram em torno de 75% de concentração, as temperaturas aplicadas são mais brandas, entretanto o nível de corrosão dos equipamentos exige alto custo de impermeabilização com materiais como epóxi que possuem alto custo de mercado (Paula, 2009).

Visto que a hidrólise ácida apresenta desvantagens quanto à aplicabilidade, uma solução proposta que pode ser adotada por indústrias que desejam aplicar esta forma de hidrólise é através da utilização de catalisadores heterogêneos reacionais que atuam de forma mais branda permitindo que o material lignocelulósico seja solubilizado (Costa *et al.*, 2021).

O catalisador heterogêneo ácido é definido como um sólido que pode realizar a doação de prótons ou receber elétrons. Os mecanismos de atuação desse processo foram apresentados por Chambon *et al.* (2011) propondo que na presença de um sólido ácido de Lewis a reação

pode ocorrer em duas vias: pela clivagem das ligações de C-O e C-C ou pela protólise das ligações glicosídicas. Neste mesmo estudo, Chambon *et al.* (2011) cita que outros catalisadores heterogêneos podem ser empregados, são eles: heteropoliácidos, zeólitas, e materiais mesoporosos que apresentam sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.

4.5.2.2 Hidrólise enzimática

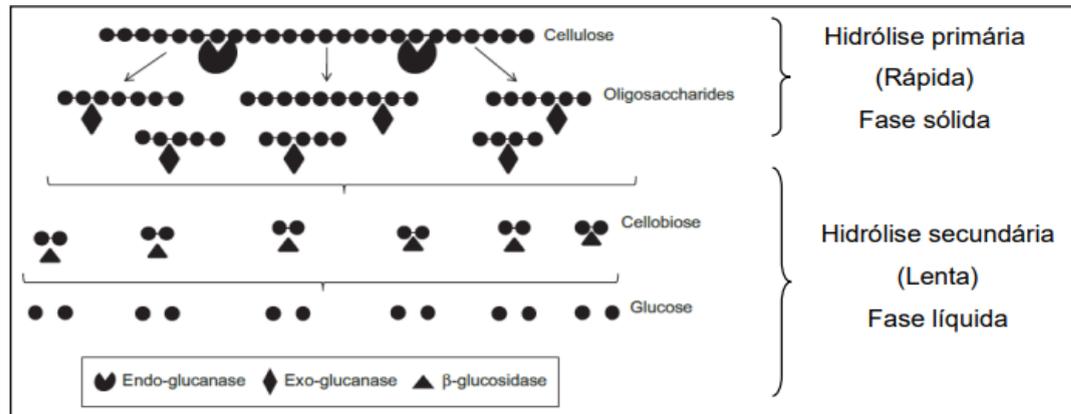
Na hidrólise enzimática, a celulose separada na fase anterior (pré-tratamento), será hidrolisada enzimaticamente pela ação de enzimas celulases como: β -glicosidase, endo- β -1,4-glucohidrolase e exo- β -1,4-glucoce-lo-biohidrolase, cada uma com mecanismo diferente de ação. A enzima endo- β -1,4-glucohidrolase atuará na região de baixa cristalinidade da celulose, que é o extremo livre de cadeia (Suyama, 2019). A enzima exo- β -1,4-glucoce-lo-biohidrolase, por outro lado, atuará no interior da celulose degradando a molécula e realizando a remoção das unidades de celobiose. Por fim, a enzima β -glicosidase faz a síntese de glucose a partir da celobiose. Todo este mecanismo de ação, gerará como produto final a produção de xilose e glicose que serão posteriormente fermentadas (Suyama, 2019).

De acordo com Pratto (2015) as três classes de enzimas mencionadas, atuarão com mecanismos diferentes e em regiões diferentes do material lignocelulósico. As endoglicanases serão responsáveis por iniciar a reação, atuando nas regiões com baixa cristalinidade da fibra da celulose, liberando oligossacarídeos com extremidades que podem ser redutoras ou não redutoras. Sua principal função nesta etapa, é reduzir o teor de polimerização das cadeias de celulose sem que haja a solubilização de oligômeros.

As exoglicanases serão responsáveis por degradar os oligômeros, removendo unidades de celobiose, sendo divididas em: celobiohidrolases I, celobiohidrolases II e glicanohidrolases, sendo a primeira responsável pela hidrólise dos extremos redutores e a segunda pelos extremos não redutores. Por fim, as β -glicosidases atuam hidrolisando as celobioses e celooligossacarídeos para glicose. A figura (5) traz a representação das regiões de atuação das enzimas celulases e em qual fase atuarão.

A celulose é degradada por microrganismos, sejam eles fungos ou bactérias. Os principais microrganismos que produzem essas enzimas que atuarão com a degradação da cadeia polimérica gerando polímeros com cadeias mais curtas durante a etapa de hidrólise enzimática, são: *Trichoderma reesei*, *Aspergillus niger* e *Furasium solani*, *Penicillium pinophilum*, e *Myrothecium verrucaia*. Tais microrganismos são capazes de secretar enzimas celulases com alta atividade quando expostos aos meios de cultura (Filho, 2008).

Figura (5) - Representação esquemática da ação de enzimas celulases.



Fonte: Adaptado. (Binod *et al.*, 2011 *apud* Pratto 2015, p.32).

De acordo com Filho (2008) o rendimento da hidrólise enzimática, dependerá de: qual pré-tratamento utilizado, se houve inativação das atividades enzimáticas dos produtos finais, estabilidade térmica das enzimas, concentração e adsorção do substrato, duração da hidrólise, pH do meio e taxa de agitação ao qual o composto foi exposto.

4.5.2.3 Inibidores de fermentação gerados durante a hidrólise

Como mencionado, é possível que durante a hidrólise haja a formação de inibidores fermentativos. Três categorias principais de compostos podem ser gerados: ácidos fracos, derivados de furanos (furfural) e compostos fenólicos. Os produtos mais importantes desta etapa são os compostos cíclicos furfural que são gerados a partir das pentoses e ácidos urônicos e hidroximetilfurfural formado a partir das hexoses (Silva, 2013).

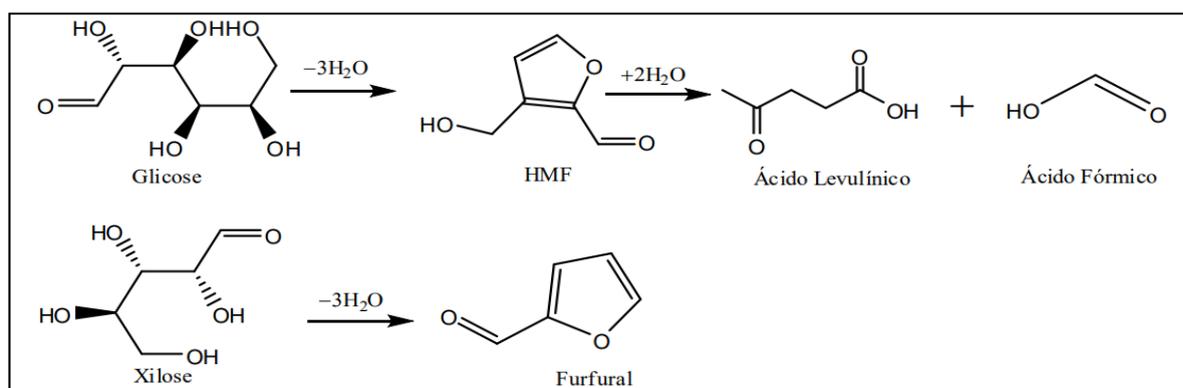
Inibidores, que são normalmente produzidos durante a hidrólise da fração hemicelulósica, é o ácido acético, ácido levulínico e ácido fórmico. A figura (6) demonstra a reação de formação destes compostos. Os furanos derivados são provenientes do processo de desidratação das hexoses e pentoses a altas temperaturas e na presença de ácidos catalisadores. Os derivados de furano formados são o furfural e o 5-hidroximetil-furfural (HMF) que é considerado de menor toxicidade que o furfural. Estes compostos afetam diretamente a via glicolítica através da inibição das enzimas desidrogenases (Van Der Pol *et al.*, 2014 *apud* Pantoja; Santos, 2022).

A literatura informa que a presença de valores de ácido acético entre 0,2 a 0,5 g.L é capaz de alterar a eficiência produtiva de leveduras. As formas não dissociadas dos ácidos podem atuar difundindo-se no citosol das células dos microrganismos gerando dissociação devido ao pH neutro presente na parte intracelular, causando a diminuição do pH interno,

levando a necessidade de compensação por uma adenosinatrifosfatases, que irá bombear os prótons para fora da célula para manter a regulação do pH (Panjota; Santos, 2022).

Quando há uma drástica alteração de pH com uma concentração de ácido relativamente alta, a capacidade de bombeamento dos prótons para o meio extracelular da célula é esgotada gerando acidificação do citoplasma e perda da função celular, fato este que resultará em diminuição do rendimento da fermentação (Cabral, 2016).

Figura (6) - Formação de furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico a partir de monossacarídeos hexoses e pentoses em meio ácido



Fonte: (Nabarlatz, 2006 *apud* Silva, 2013).

4.5.3 Fermentação

Diferentemente da fermentação do etanol de primeira geração onde são fermentadas apenas moléculas de hexoses, no etanol de segunda geração o bagaço em sua fração de hemicelulose possui também açúcares com 5 carbonos. Ou seja, a utilização de microrganismos que sejam capazes de quebrar as ligações de pentoses se faz necessário. Na fração de hemicelulose da cana-de-açúcar o açúcar fermentável encontrado em maior quantidade é a xilose (Trinca, 2018). Logo, a fermentação do etanol de segunda geração precisa ser voltada principalmente para a quebra desta molécula.

Durante a fermentação o etanol será produzido através da oxidação de compostos orgânicos, por meio de compostos doadores e receptores de elétrons (Wolfe, 2015). Nela, os açúcares que foram inicialmente pré-tratados e hidrolisados, serão fermentados por microrganismos específicos a álcool e CO₂ (Silva, 2013).

A literatura cita os microrganismos como *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* e *Pachysolen tannophilus* (Du Preez *et al.*, 1986 *apud* Moraes, 2012) como capazes de metabolizar os açúcares com 5 carbonos, entretanto a utilização comercial dessas espécies

ainda é limitada devido a baixa tolerância a compostos como ácidos alifáticos (formaldeído, etanal, benzaldeído), baixa velocidade de fermentação e maior sensibilidade aos inibidores gerados durante o pré-tratamento. Esses microrganismos ainda durante os processos de fermentação precisam ser controlados quanto à presença de oxigênio para que seja mínima (Dellweg *et al.*, 1984; Gomez, 1985; Rudolf *et al.*, 2008 *apud* Moraes, 2012).

Microrganismos como *Candida succiphila*, *C. jeffriesii*, *C. intermedia*, *Pichia stipitis*, *Pichia tannophilus* também são citados como capazes de quebrar as ligações das xilanas por meio da produção de β -xilosidases. Algumas outras enzimas podem ser utilizadas para auxiliar na quebra completa do material, como α -arabinofuranosidase α -arabinofuranosidase que farão a remoção da arabinose e os substituintes do 4-O-metil glucurônico presentes na cadeia da xilana. As leveduras nativas com maior habilidade de fermentar as xiloses a etanol com alto índice de rendimento são a da espécie *Sheffersomyces stipitis*, que além capacidade de quebrar xilose, ainda pode fermentar moléculas de hexoses, ou seja, os dois principais monossacarídeos gerados na etapa da hidrólise (Panjota; Santos, 2022).

Em microrganismos, os monossacarídeos podem ser transportados para a célula por meio de dois mecanismos diferentes. O primeiro, através da difusão facilitada, através de canais de proteínas que permitem a passagem dos açúcares, favoráveis ao gradiente de concentração. O outro mecanismo utiliza cotransporte com prótons de alta afinidade, onde os açúcares em conjunto com prótons, atravessam a membrana plasmática na mesma direção (Kilian *et al.*, 1988; Baldwin, 2000; Khansuwan, 2000 *apud* Panjota; Santos, 2022).

Apesar da levedura *Saccharomyces cerevisiae* não ser capaz de quebrar a xilose, é possível produzir etanol utilizando este microrganismo quando a xilose é convertida a xilulose. Durante a rota de conversão da xilose a etanol a molécula de D-xilulose-5-fosfato é formada, sendo possível a aplicação das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* para formação de etanol (Kilian *et al.*, 1988; Baldwin, 2000; Khansuwan, 2000 *apud* Panjota; Santos, 2022).

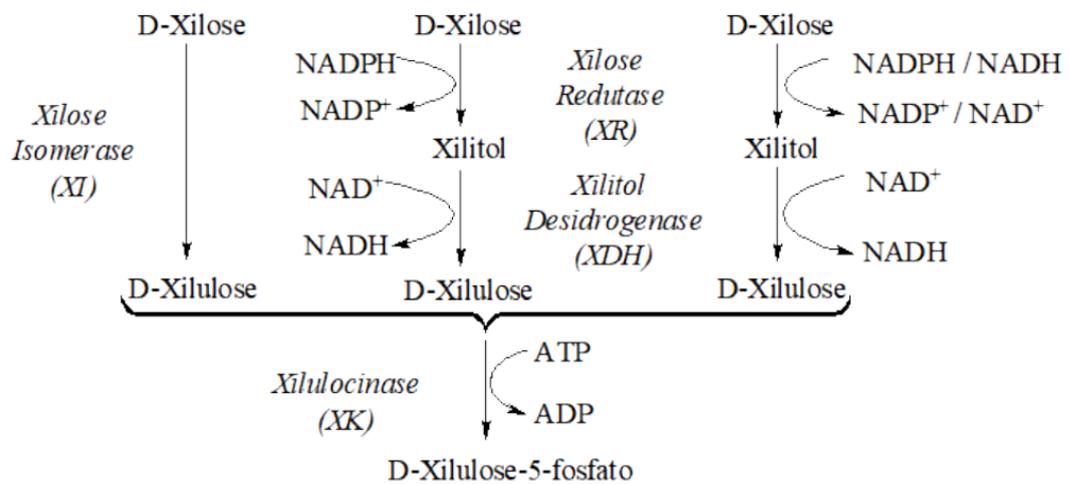
4.5.3.1 Rota de conversão da xilose a etanol

Para que a formação de etanol ocorra com as xiloses, inicialmente elas são convertidas à D-xilulose. A D-xilulose formada acessa a via das pentoses como D-xilulose-5-fosfato através da ação da enzima Xilulocinase (XK).

Com a formação de D-xilulose-5-fosfato a etapa não oxidativa é iniciada na via das pentoses fosfato. A a xilulose-5-fosfato é convertida à ribulose-5-fosfato através da enzima ribulose-5-fosfato-3-epimerase e por ação da enzima ribose-5-fosfato isomerase que passa

pela conversão a ribose-5-fosfato. Ribose-5-fosfato e xilulose-5-fosfato são posteriormente convertidas a gliceraldeído-3-fosfato e sedoheptulose-7-fosfato pela ação da enzima transcetolase. Essas moléculas são convertidas pela enzima transaldolase em eritrose-4-fosfato e frutose-6-fosfato. A eritrose-4-fosfato e xilulose-5-fosfato por fim convertidas a gliceraldeído-3-fosfato e frutose-6-fosfato pela enzima transcetolase (Panjota; Santos, 2022). A figura (7) ilustra o processo em cadeia (Panjota; Santos, 2022).

Figura (7) - Via de conversão da D-xilose a D-xilulose5-fosfato.



Fonte: (Panjota; Santos, 2022, p.66).

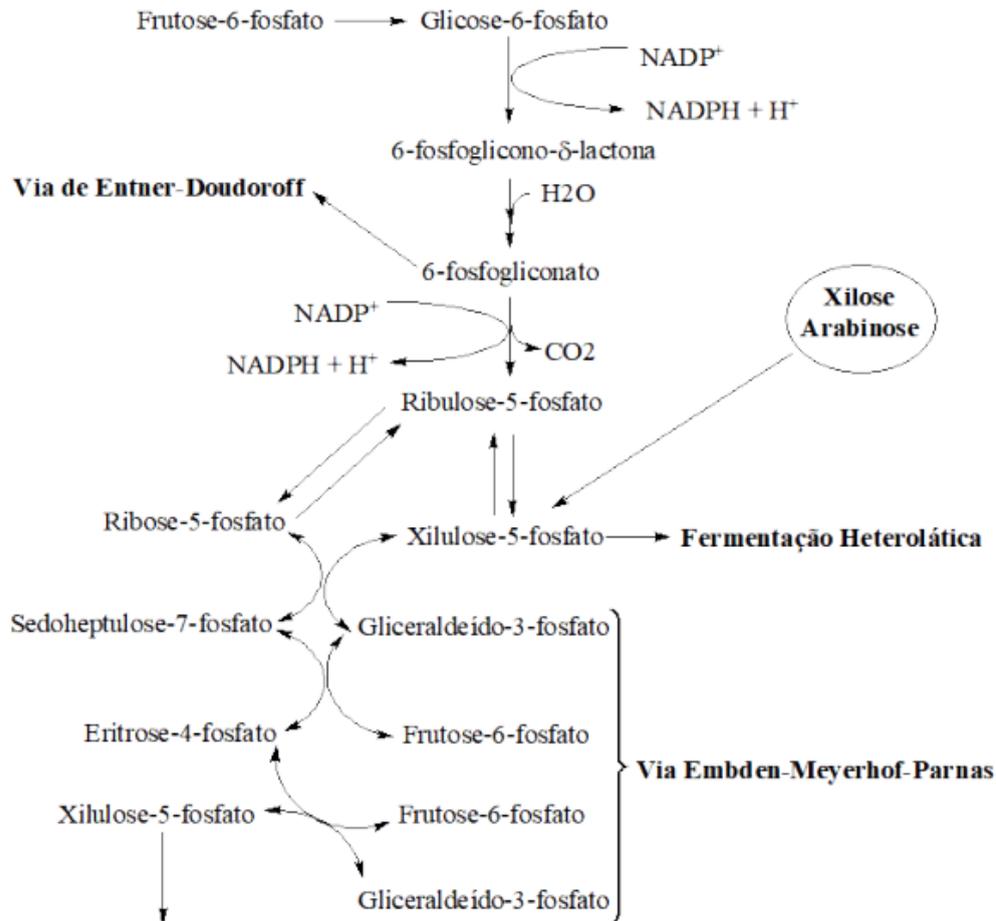
De acordo com Pantoja e Santos (2022) as pentoses formadas (xilulose-5-fosfato, gliceraldeído-3-fosfato ou frutose-6-fosfato) seguirão por rotas metabólicas que culminam na formação de etanol por microrganismos em condições metabólicas adequadas. É possível que alguns fungos e boa parte das bactérias durante o metabolismo de uma pentose, gerem em menor escala compostos como: ácido acético, ácido láctico, ácido butírico, ácido fórmico, glicerol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, acetona, isopropanol, n-butanol e succinato (Panjota; Santos, 2022).

Existem três vias metabólicas que podem ser percorridas pelos microrganismos que levarão a produção de etanol, são elas: via de Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), utilizada por alguns organismos procaríotos e por grande parte dos eucariotos.

A via Heterolática ou Fosfocetolase (PPK) que é realizada por bactérias do gênero *Lactobacillus* e, por fim, a rota de Enter-Doudoroff (ED), que é realizada por algumas bactérias Gram-negativas dos gêneros *Rhizobium*, *Pseudomonas* e *Agrobacterium*. Esses microrganismos podem utilizar uma ou mais rotas metabólicas, que não necessariamente

formarão apenas etanol, logo, isso interfere diretamente no rendimento final da porção de etanol de segunda geração produzido. A via, que é comumente utilizada pelos microrganismos, é a via de Embden-Meyerhof-Parns (Panjota; Santos, 2022). A figura (8) demonstra as etapas da via das pentoses-fosfato e a sua junção ao metabolismo de açúcares.

Figura (8) - Via das pentoses-fosfato e a sua junção com o metabolismo de açúcares.



Fonte: (Panjota; Santos, 2022, p.68).

Como mencionado, os microrganismos podem utilizar rotas metabólicas distintas para a produção de energia, o que afeta diretamente o rendimento na etapa da fermentação. Por isso, estudos que desenvolvam técnicas capazes de direcionar o metabolismo desses organismos para conversão de pentoses vem sendo estudado.

Ferramentas capazes de direcionar o fluxo metabólico desses microrganismos são mencionados por Pantoja e Santos (2022), que visam estimar o nível metabólico desses microrganismos bem como as vias de fermentação comumente utilizadas pelos mesmos. Entretanto, a eficiência produtiva de microrganismos capazes de degradar pentoses e hexoses,

ainda é escassa, comparada a necessidade produtiva do Etanol de Segunda Geração o que dificulta o processo de modelagem de microrganismos específicos para este fim.

4.5.4 Lavagem de CO₂ e destilação do etanol

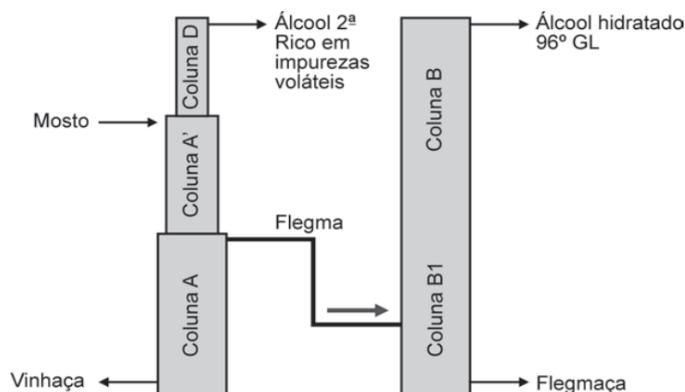
Após o processo de fermentação, cerca de 50% dos açúcares são convertidos a etanol e o restante a CO₂ que será desprendido do mosto e lançado para a atmosfera. Durante essa emissão de CO₂ o arraste de etanol acoplado do dióxido de carbono pode ocorrer, gerando uma perda de até 2% do volume total de etanol produzido. Para evitar que essas perdas ocorram, é corriqueiro que as dornas de fermentação possuam vedação e o dióxido de carbono seja “lavado” em uma coluna de enchimento que aumenta o trajeto do gás e forma um filme líquido com uma área grande onde ocorrerá a absorção (Borges *et al.*, 2011).

Após a lavagem do gás ainda é necessário que haja a separação do “vinho” (mosto fermentado) e do etanol que está atrelado a ele. Para que esta separação ocorra o vinho ou mosto será encaminhado para colunas de destilação onde será separado do etanol. Este vinho terá seu teor alcoólico elevado até níveis superiores a 90 °GL até aproximadamente 96 °GL para o álcool etílico e até 99 °GL para o etanol anidro (Borges *et al.*, 2011). Além do etanol, outros tipos de álcoois, ésteres e alguns aldeídos (metanol, n-propanol, acetaldeído, álcoois amílicos etc) são produzidos durante a fermentação em decorrência da oxidação do etanol. Logo, antes que o etanol seja destilado a etapa de retificação para separar esses componentes é feita (Silveira, 2021).

Passado o processo de retificação o vinho será encaminhado para as colunas de destilação. A destilação do etanol (indiferente se de primeira ou segunda geração) é baseada na diferença que ocorre entre o ponto de ebulição da água que ocorre a 100 °C e do álcool que ocorre a 78,5°C. Em destiladores simples o vinho é aquecido por uma serpentina que o vapor circula e um condensador onde os vapores voltam ao estado líquido (Silveira, 2021).

Para a destilação do vinho para produzir etanol etílico, comumente são utilizadas duas colunas de onde uma é a coluna destiladora e a outra é a coluna retificadora. A primeira coluna (destiladora) é subdividida em três unidades: A, A1 e D onde o etanol é separado do vinho (que está inicialmente com concentração de 7 a 10 °GL) e sai sob a forma intermediária de flegma com o teor alcoólico entre 40 a 50 °GL. A figura (9) ilustra um modelo de destilador.

Figura (9) - Modelo de aparelho destilador do álcool etílico.



Fonte: (Borges *et al.*, 2011, p.85).

4.6 Os desafios da produção de Etanol de Segunda Geração em escala comercial

Apesar das informações expostas sobre a sustentabilidade do etanol de segunda geração, ainda existem “lacunas” que tornam o processo produtivo um desafio de implantação no Brasil (Agência Nacional de Petróleo, 2015). Alguns pontos podem ser considerados como “limitantes” a produção em larga escala deste biocombustível.

O primeiro, diz respeito à obtenção de equipamentos auxiliares que comportem o processo produtivo. Os equipamentos utilizados em todas as etapas, não possuem tecnologia consolidada aberta tal qual os equipamentos utilizados na produção do etanol de primeira geração, ou seja, é necessário a projeção destes equipamentos para operação em escala industrial a partir de informações empíricas (Fapesp, 2018).

De acordo com artigo publicado pela Revista Fapesp, no início dos estudos para elaboração dos equipamentos, esperava-se que o comportamento do bagaço da cana-de-açúcar seria semelhante ao da celulose na indústria de papel. Entretanto, o material lignocelulósico apresentou comportamento diferente, formando um produto rico em fibras e sílica, gerando erosão nos equipamentos e dificuldade no transporte do material ao longo da cadeia produtiva.

Além disso, as dificuldades encontradas na produção de equipamentos que suportam a etapa do pré-tratamento e hidrólise também foram presentes. Em tentativas de emprego do pré-tratamento com método de explosão de vapor, o choque do material lignocelulósico provocado pela alta pressão e descompressão rápida com as paredes dos equipamentos, geraram avarias consideráveis que impossibilitaram a continuação do processo. Na etapa seguinte (a hidrólise), quando realizada com ácidos concentrados, a corrosão dos

equipamentos é um dos pontos consideráveis para produção dos equipamentos (Fapesp, 2018).

Ainda no primeiro ponto, a consolidação das etapas de pré-tratamento e hidrólise, de tal forma que a separação e quebra dos componentes do bagaço da cana-de-açúcar ocorra sem a produção de inibidores fermentativos, quando métodos químicos são empregados, é um gargalo de produção (Andrade, 2014).

Segundo ponto, para que haja a viabilidade econômica, etapas onde um coquetel enzimático precisa ser aplicado, como por exemplo na etapa da hidrólise enzimática, há um alto custo comercial elevado, além disso há a necessidade de equipamentos específicos de armazenagem de enzimas para que não hajam modificações na conformação das enzimas (Fapesp, 2018). De acordo com o Engenheiro Carlos Eduardo Vaz Rossell citado no artigo publicado pela Revista Fapesp em 2018, melhorar a eficiência das enzimas e reduzir o preço é necessário para a viabilidade econômica do processo.

Terceiro, parte do mercado de produção do etanol. Como há um processo consolidado de produção do etanol de primeira geração, com menor custo produtivo comparado ao E2G, o incentivo à produção de novas tecnologias para obtenção de etanol de outras fontes, acaba sendo limitado pelo “conforto” produtivo oferecido pela produção de 1G no Brasil (Fapesp, 2019).

Estes desafios vêm sendo rompidos por meio de incentivos privados e governamentais. Em 2016, um consórcio da empresa Poet-DSM trouxe a construção de uma planta para fabricação de enzimas capazes de quebrar celulose em resíduos de milho (Fapesp, 2018). Esses incentivos a melhora do processo advém também por meio de empresas privadas, como a holding formada pela Cosan, Shell e Rumo, formando a Raízen em 2009, empresa esta que hoje apresenta uma vasta expertise em produção de E2G com um planta em Piracicaba que opera cerca de 30 milhões de litros de etanol em um ano. Além da unidade de Piracicaba, a Raízen conta com outras 5 plantas em construção e com a projeção de construir uma usina de E2G em todas as suas unidades (Raízen, 2023).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Portanto, com base nas informações expostas no presente trabalho entende-se que o etanol de segunda geração derivado da cana-de-açúcar, possui desafios produtivos por ter etapas adicionais de produção (comparado ao etanol de primeira geração), fases estas que são gargalos produtivos e interferem diretamente no rendimento final do processo. Etapas como o

pré-tratamento exigem maior número de estudos a fim de que seja elucidado qual melhor forma de pré-tratamento para este tipo de material lignocelulósico e qual possui maior rendimento produtivo.

É possível observar também que há defasagem na literatura sobre outros pontos importantes na produção do E2G. Ao longo da revisão bibliográfica, trabalhos que descrevem com precisão as etapas de transformação de moléculas como a Xilose para D-Frutose são escassos. Os artigos que mencionam as etapas produtivas do E2G, mencionam brevemente essa etapa que é de suma importância para o rendimento final do produto. Ao longo da revisão bibliográfica, foram encontrados apenas 4 artigos que descrevem detalhadamente a rota de conversão de moléculas como a xilose e arabinose a D-Frutose. Logo, entende-se que no tange à fermentação dessas moléculas, é necessário que haja mais estudos detalhando as etapas desta rota metabólica.

Ainda, no ponto mencionado no parágrafo anterior, o estudo da rota metabólica preferencial de microrganismos que produzem enzimas xilanas capazes de quebrar as ligações de moléculas como a xilose e arabinose também é escasso. Saber por qual rota metabólica um microrganismo tende a converter para obtenção de sua fonte de energia, é necessário para saber qual produto final será gerado dessa conversão. Como mencionado no texto, as leveduras capazes de quebrar ligações das pentoses, podem realizar esta conversão, mas gerar como produto final outro composto que não o etanol. Saber quais as rotas preferenciais desses microrganismos, torna elucidativo o rendimento da produção e principalmente, quais melhorias genéticas podem ser realizadas para direcionar a rota metabólica para a produção de etanol.

Além da necessidade de elucidação acerca de rotas metabólicas preferenciais desses microrganismos, também faz-se necessário saber quais microrganismos naturais ou alterados geneticamente são melhores em conversão e sensibilidade a inibidores de fermentação gerados nas etapas do pré-tratamento e hidrólise enzimática. A literatura não apresenta uma definição quanto a eficiência dos microrganismos que são citados, apenas estudos promissores com cepas alteradas geneticamente, ou em caso de cepas sem alteração genética, os resultados demonstram a defasagem em trabalhar em escala comercial com esses microrganismos.

Outro ponto relevante observado ao longo da construção desta revisão, diz respeito à eficiência financeira da produção do E2G comparado ao etanol de primeira geração. A literatura sobre a sustentabilidade do processo, redução de emissão de gás carbônico, redução do uso de terras agricultáveis, é abrangente e elucidativa, entretanto, quando busca-se dados referentes à eficiência financeira atrelada ao processo, mesmo que a longo prazo, ainda

encontra-se escassez de resultados.

O fato mencionado acima, pode estar atrelado ao baixo número de empresas que produzem este biocombustível em escala comercial. Os dados relacionados à eficiência financeira, caso a empresa não tenha informações abertas para investidores, permanece em sigilo de indústria, dificultando o acesso ao rendimento financeiro que é possível obter com esta produção.

Por fim, conclui-se que o E2G, apesar dos desafios nas etapas produtivas e do alto custo de implantação inicial, é uma proposta promissora para aumento da produção de energia renovável no país sendo uma alternativa viável para auxiliar na transição da matriz energética brasileira e da redução de danos ambientais gerados pela queima de combustíveis fósseis, como a emissão de CO₂ e desmatamento gerado no plantio de monoculturas.

Estimula-se que os apoios governamentais e privados para a expansão de indústrias capazes de produzir esse biocombustíveis continuem acontecendo, bem como estudos acadêmicos que tragam, cada vez mais, literatura para embasar esta produção.

6 REFERÊNCIAS

AGBOR, V. B. *et al.* Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 6, p. 675–685, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Os desafios para o Etanol de Segunda Geração no Brasil**, (2015). Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/bpdi/boletim-pdi-ed20.pdf>. Acesso em: 03 out. 2023.

ALMEIDA, R. O ; RODRIGUES, V. S. **Avaliação de Descarbonização da matriz energética Brasileira por meio da produção de hidrogênio verde**. 2022. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química e Petróleo) - Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ANDRADE, L. F. **Produção de etanol de segunda geração**. 2014. 38 f. Monografia (Pós-Graduação em Microbiologia) - Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ASSUMPÇÃO, N. S. M. **Pré-Tratamento Químico Combinado do Bagaço da cana visando à produção de etanol de segunda geração**. 2015. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

BATISTA, M. A. C *et al.* Pré-Tratamentos de biomassa lignocelulósica para obtenção de biocombustíveis: revisão bibliográfica. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, IV., 2021, Paraíba. **Anais [...]**. Campina Grande: Realize Editora, 2021. p. 163-177. Disponível em: https://editorarealize.com.br/editora/ebooks/conepetro/2021/TRABALHO_EV147_MD7_SA100_ID510_03052021230945.pdf. Acesso em: 06 jul. 2023.

BARBIERI, R. F. **Biocombustíveis, controvérsia agrícola na economia do petróleo: o caso do etanol no Cerrado**. 2009. 231 p. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental - Ciência Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/112011-143437/pt-br.php>. Acesso em: 06. ago. 2023.

BARRETO, F. *et al.* Cana-de-açúcar: melhoramento genético e integração com novas biotecnologias para a produção de biocombustíveis. **Rev. Diálogos & Ciências**, Salvador, v. 1, n. 39, p. 85-100, mar. 2017.

BES, K. *et al.* Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração. **Rev. Eng Sanit Ambient.** v. 24 n.1, p. 55-60. jan.2019. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/esa/a/z7rWzwGF9MdDzPYw5MH9K4R/?format=pdf&lang=pt>.
Acesso em: 06.out.2023

BEZERRA, B. D. M. **Pirólise rápida de capim-elefante sob diferentes atmosferas reativas em leito fluidizado e tratamento catalítico do bio-óleo resultante.** 2016. 138 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2016.

BOURO, R. **Processo produtivo de etanol de segunda geração e seus aspectos.** 2021. 25 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BORGES, T. M. R. M ; LOPES, H. C ; GABRIEL, V. M. A. **Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.** 2011. Tecnologia de produção de etanol. Secretaria de Educação a Distância - SEAD - Universidade Federal de São Carlos. p.73-110.

BRASIL. [Constituição (1988)]. Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado Federal, 2016

BRASIL Lei Federal nº 13.576 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Diário Oficial da União - Seção 1 - 27/12/2017, Página 4, Brasília.

BRASIL. Lei Federal nº 11.097 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União - Seção 1 - 14/1/2005, Página 8, Brasília.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia, [s.d]. Renovabio. Disponível em:
<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio#:~:text=%2D%20Assegurar%20previsibilidade%20para%20o%20mercado,comercializa%C3%A7%C3%A3o%20e%20uso%20de%20biocombust%C3%ADveis>. Acesso em: 02.out.2023

BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2020 - Biocombustíveis. Disponível em:
<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-prorivados%20de%20biomassa,tipo%20de%20gera%C3%A7%C3%A3o%20de%20energia>. Acesso em: 03.jun.2023

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, (2008).
Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Disponível em:
<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2002>. Acesso em:04.jul.2023.

BRANCO, G. B. L. Biocombustíveis: vantagens e desafios. **Rev. Eletrônica de Energia** vol. 3, n.1, p. 16-33, jan./dez. 2013

BRIENZO, M. **Extração de hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de xilo-oligossacarídeos**. 2010. 137 p. Dissertação (Doutorado em Microbiologia Aplicada) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BROETTO, F ; MORAIS. S. P. A. Pré-Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química. **Rev. Energia na Agricultura Energ. Botucatu**, vol. 27, p. 01-12. n.4 dez. 2012.

CABRAL, S. A. **Tratamentos ácidos de hidrólise e avaliação de parâmetros na produção de etanol celulósico utilizando resíduos de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)**. 2016. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ribeirão Preto, 2016.

CARVALHO, A. J. **Estudo e caracterização de lignina de bagaço da cana-de-açúcar**. 2018. p.76. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2018.

CHAMBON, F. *et al.* Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. *Applied Catalysis. Rev: Environmental*. 2011 p.105-171.

CASCONE, R. **Biofuels: what is beyond ethanol and biodiesel? Hydrocarbon Processing**, p.95-109, set, 2007.

COUTINHO, D *et al.* O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. **Rev. Brasileira de Educ. Ambiental.**, vol. 13. p. 299–315, mar. 2018

COSTA, B. E. B. *et al.* Comparação entre hidrólise química e enzimática da biomassa lignocelulósica para a produção de bioetanol: Uma revisão. **Rev. Virtual de Química**, vol.13. n.1. p.9-13, mar. 2021.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **A produção de cana-de-açúcar é estimada em 652,9 milhões de toneladas, influenciada por boa produtividade, 2023.**

.Disponível:<https://www.codutividade#:~:text=Com%20uma%20produtividade%20acima%20de,mais%20que%20na%20temporada%20passada>. Acesso: 06.set.2023.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**, P4.231. 3ª ed. p.15, 2ª versão, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Renovabio: Biocombustíveis: 2030, 2017*. Disponível em: <https://acesse.one/cIeG5>. Acesso em : 06.ago.2023

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA) *Celulose: pontos de vista*, 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/137603/1/doc-18.pdf>. Acesso em: 09.jul.2023

FENGEL, D. ; WEGENER, G. **Wood Chemistry, ultrastructure reactions**. Berlin: Walter de Gruyter & CO, 613 p. 1989.

FILHO, M .M .A. **Análise enzimática de fungos lignocelulósicos cultivados em vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar**. 2008. 80 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **Assessment of the world food security situation**, 2007. Rome: Food & Agriculture Organization. Committee on World food security CFS 2007/2

GALANTE, Fernanda; FERREIRA DE ARAÚJO, Marcus Vinicius. **Princípios da bioquímica**. 1. ed. São Paulo: Rideel, 2019. E-book. Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br>. Acesso em: 01 out. 2023.

GOVERNO FEDERAL, (2021) - Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil avança no setor de biocombustíveis. Disponível em:<<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/07/brasil-avanc-a-no-setor-deA320de%20emiss%C3%A3o%20de%20poluentes..>>. Acesso em: 05.maio.2023.

GOULART, K. A. **Análise das tecnologias de pré-tratamentos das biomassas lignocelulósicas**. 2015. p. 232. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

HARTMANN, C. **Pré-Tratamento de biomassa lignocelulósica por macrofungos regionais para posterior produção de etanol de segunda geração**. 2017. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Santa Catarina, 2017.

HENRIQUE, A. M. **Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane**. 2014. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2014.

HOFFELDER, J. **Pellets de bagaço de cana-de-açúcar na matriz energética.** 2011. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Rio Grande do Sul.

INTELIGÊNCIA FINANCEIRA - **Raízen (RAIZ4) mira ganho de eficiência, etanol de 2ª geração e avalia venda de ativos.** São Paulo, SP, c2023. Disponível em: <https://inteligenciafinanceira.com.br/saiba/empresas/raizen-mira-ganho-de-eficiencia/> . Acesso em: 06. ago. 2023.

JÚNIOR, L. L. F *et al.*- **Bioetanol, Biodiesel, e Biocombustíveis: Perspectivas para o futuro.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - regional, urbano e ambiental p.53-57. 03. dez. 2009.

JUNIOR, J. S. I. **Pré-tratamento alcalino e hidrólise enzimática da palha da cana-de-açúcar.** 2018. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira) - Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

KOMURA, R. K., **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica.** 2015. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

KUMAR, R.; KARIMI, K; SHAFIEI, M. **Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: KARIMI, K. Lignocellulose: based bioproducts.** Switzerland: Springer International Publishing, 2015, ed. 3, p. 85-154.

LINO, G. A. **Composição Química e Estrutural da lignina e lipídios do bagaço da palha de cana-de-açúcar.** 2015. 108 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2015.

LORENZI, R. B; ANDRADE, H .N. T. O etanol de segunda geração no Brasil: Políticas e redes sociotécnicas. **Rev. Brasileira de Ciência Sociais**, vol. 34 n° 100, 2019.

MANAVALAN, T. M; H, K. **Characterization of lignocellulolytic 89 enzymes from white-rot fungi. Current microbiology**, v. 70, n. 4, p. 485-498, 2015.

MARTINS, F. A *et al.* A produção do etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. **Rev. Latino Americana de Inov. e Eng. de Produção**. vol. 2, n. 3. jul./dez 2014.

MARTINS, Z. C. **Avaliação da produção de etanol de segunda geração**. 2018. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MARZZOCO. A; TORRES. B. B, **Bioquímica Básica**. 2.ed. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Koogan S.A, 1999.

MASSON, S. I. **Produção de bioetanol a partir da fermentação de caldo de sorgo sacarino de cana-de-açúcar**. 2013. 62 p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2013.

MELO, I. E. **As crises do petróleo e seus impactos sobre a inflação do Brasil**. 2018. 78 f Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Economia) - Departamento de Economia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

MELO, N. **Etanol E2G: Processo produtivo e contexto atual no Brasil, 2020**. 2020. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia química)- Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

MOREIRA, F. R. **Estudo de Misturas de Enzimas (complexo celulásico, complexo enzimático, xilanase, β -glucanase e xilanase, β -glucosidase e Glucoamilase) na Bioconversão do Bagaço da Cana-de-açúcar em Etanol**. 2015. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia - Universidade Federal do Pará, 2015.

MORAES, C. D. **Seleção de microrganismos fermentadores de xilose em etanol a partir de diferentes variedades da casca de uvas (*Vitis Spp*)**. 2012. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”. São José do Rio Preto, SP, 2012

MOTA, J. A. C; MONTEIRO, S. R. Química e Sustentabilidade: Novas Fronteiras em biocombustíveis. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. **Revista Quim. Nova**. vol. 36, n. 10 p. 1483-1490. dez. 2013.

NAKAEMA, H. **Estratégias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para melhorar a produção de biogás e bioquímicos em biorrefinarias**. 2021. 82 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

NUNES, F. E. **Cana-de-açúcar: A produção de etanol e seus benefícios**. 2021. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Agronegócio) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Barretos.

OGEDA, L.T; PETRI, F. S. D. Hidrólise enzimática de biomassa. **Rev. Química Nova**, vol. 33, n.7. p. 1549-1558, 2011.

OGATA, H. B. **Caracterização das frações de celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial uso em biorrefinarias**. 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

O’SULLIVAN, A. C. **Cellulose: the structure slowly unravels**. *Cellulose*, Dordrecht, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

PANJOTA, Lilian ; SANTOS, Alexandre; OTTONE, Myrlene. **Micro-organismos fermentadores de pentoses: produção de etanol lignocelulósico**. Pesquisas científicas e o ensino de química. Ponta Grossa - PR: editora Atena, 2022. 42 p.

PAULA, P. M. **Hidrólise ácida da polpa de sisal: características do processo heterogêneo e estudo das reações correlatas**. 2009. 143 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas) Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PIVA, R. B. **Economia ambiental sustentável: os combustíveis fósseis e as alternativas energéticas**. 2010. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Econômicas) - Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PRATTO, B. **Hidrólise enzimática da palha de cana-açúcar: estudo cinético e modelagem matemática semi-mecanística**. 2015. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

QUINELATO, C. **Métodos de Extração de Lignina do Bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo**. 2016. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ribeirão Preto, 2016.

RAÍZEN - Etanol de segunda geração: potencial e oportunidades. São Paulo, SP: Raízen, c2023. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/blog/etanol-de-segunda-geracao>. Acesso em: 03.out.2023.

RAÍZEN - A produtividade agrícola mais eficiente é essencial para a transição energética. São Paulo, SP: Raízen, c2023. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/blog/produtividade-agricola>. Acesso em: 03/10/2023

REVISTA FAPESP (2019). O desafio de gerar bioenergia. ed.286, dez.2019. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-desafio-de-gerar-bioenergia/>. Acesso em: 05/10/2023

REVISTA FAPESP (2018). Bioenergia: Obstáculos no caminho. ed.268. jun.2018. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/obstaculos-no-caminho/>. Acesso em: 05/10/2023

RIBEIRO, N. N *et al.* Otimização das condições fermentativas de *Pichia membranifaciens* para a produção de etanol de segunda geração. **Rev. Química Nova**, vol. 42, n. 7 p. 720-728, 2019

ROLDI-OLIVEIRA, M. **Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas**. 2017. 67 p. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) - Faculdade Gama/FT, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brasília 2017.

ROSSI, E. *et al.* Pré-tratamentos na produção de etanol de segunda geração. Revista Monografias Ambientais - **Rev. do Centro do Ciências Naturais e Exatas**, Santa Maria, v.13, n.4, p.3516-3522 set 2014.

SALVE, A. **Métodos de extração e aproveitamento da lignina proveniente de biomassa vegetal**. 2020. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SANTOS, H. S. P. **Panorama atual da produção de bioetanol no Brasil e no mundo**. 2020. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Faculdade Gama FGA - Universidade de Brasília, Brasília.

SANTOS, F. P. A. **Via glicolítica e sua importância na manutenção da vida**. 2018. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biomédicas) - Universidade da Beira do Interior, Covilhã, 2018.

SENADO FEDERAL - Decreto Legislativo nº 144 de 7 de fevereiro de 2002. Aprova o texto do Protocolo de Kyoto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Diário Oficial da União - Seção 1 - 21/6/2002

SILVA, F. E. **Produção de Etanol Segunda Geração (E2G) em biorreatores a partir da biomassa do sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* [L.] Moench)**. 2022. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

SILVA, A. L.T. **Avaliação do pré-tratamento de explosão de vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar.** 2017. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2017.

SILVA, R. C. **Produção de etanol a partir da fração hemicelulósica do bagaço da cana usando glicose isomerase coimobilizada com *Saccharomyces cerevisiae*.** 2013. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SILVEIRA, F. S. B. C. **Simulação e otimização do processo de destilação para a produção de etanol hidratado.** 2021. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SONEGO, L. S. J. **Estudo da produção de etanol de sacarose por fermentação extrativa utilizando arraste com dióxido de carbono.** 2016. 142 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

SOUZA, S. C. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana-de-açúcar.** 2016. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2016.

SUYAMA, H. **Hidrólise de palha de casca de arroz para a produção de etanol de segunda geração (2G).** 2019. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná.

SUPERINTENDÊNCIA DE ESTUDOS ECONÔMICOS E SOCIAIS DA BAHIA, (2006). Conjuntura e Planejamento. v.1, n.149, p.4-11. Disponível em: https://sei.ba.gov.br/images/publicacoes/download/cep/cep_149.pdf. Acesso em: 30/09/2023

TRINCA, R. R. N. **Conversão de glicose e xilose em etanol por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26602, *Zymomonas mobilis* CCT 4494 e *Pachysolen tannophilus* CCT 1891**. 2018. 133 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2018.

VAN DER POL, E. C; BAKKER, R. R.; BAETS, P; EGGINK, G. **By-products resulting from lignocellulose pretreatment and their inhibitory effect on fermentations for (bio) chemicals and fuels**. *Applied microbiology and biotechnology*, p. 9579-9593, 2014.

VIDAL, F. M. **Agroindústria - Etanol**. Caderno Setorial nº 237, set, 2022.

WOICIECHOWSKI, A. L ; *et al.* **Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial**, p. 283 -314. *In: Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - vol. 4*. São Paulo: Blucher, (2017). I

WOLFE, A. J. Glycolysis for microbiome generation. *Microbiology spectrum*, v. 3, n. 3, p. 3-14, 2015.

ZAMBERLAN, L. **Produção industrial de etanol de segunda geração: métodos de caracterização de biomassa e metabólitos ao longo do processo produtivo**. 2022. 36 p. Dissertação (Doutorado em Bioenergia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZHAO, Xuebing; ZHANG, Lihua; LIU, Dehua. **Biomass recalcitrance. Part II: fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose**. *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 561-579, jun. 2012.

ZHENG, Y.; ZHONGLI, P.; RUIHONG, Z. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *IJABE*, v. 2, i. 3, p.52-68, 2009.