



ISABELLE BÁRBARA BARBOZA

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PROCESSOS DE PRÉ-
TRATAMENTO E HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
PARA OBTENÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**

**LAVRAS- MG
2023**

ISABELLE BÁRBARA BARBOZA

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO E
HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE
ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal de Lavras como parte das
exigências do Curso de Engenharia de Alimentos,
para a obtenção do título de bacharel.

Prof. Dra. Elisangela Elena Nunes Carvalho
Orientadora

**LAVRAS- MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

BARBOZA, ISABELLE BÁRBARA.

Revisão bibliográfica dos processos de pré-tratamento e
hidrólise do bagaço decana-de-açúcar para obtenção de etanol de
segunda geração / ISABELLE BÁRBARA BARBOZA. - 2023.
35 p.

Orientador(a): Elisângela Elena Nunes Carvalho.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2023.
Bibliografia.

1. Celulósico. 2. Polissacarídeos. 3. Glicose. I. Nunes Carvalho,
Elisângela Elena. II. Título.

ISABELLE BÁRBARA BARBOZA

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO E
HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE
ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**

**BIBLIOGRAPHICAL REVIEW OF THE PROCESSES OF PRE-TREATMENT AND
HYDROLYSIS OF SUGAR CANE BAGASS TO OBTAIN SECOND-GENERATION
ETHANOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal de Lavras como parte das
exigências do Curso de Engenharia de Alimentos,
para a obtenção do título de bacharel.

APRESENTADO em 09 de março de 2023.

Dra. Elisangela Elena Nunes Carvalho UFLA

Dr. Alexandre de Paula Peres UFLA

Ms. Mário Sérgio Lorenço UFLA

Prof. Dra. Elisangela Elena Nunes Carvalho
Orientadora

**LAVRAS- MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter me proporcionado saúde e por ter me guiado ao longo desses anos, sendo possível transformar esse sonho em realidade.

Aos meus pais, Maria e Joel, por não terem medido esforços para me proporcionar qualidade de estudos e de vida, sempre buscando o meu melhor e acreditando no meu potencial.

À minha irmã Iris, que sempre foi exemplo de força e resiliência e a quem recorri em momentos difíceis, sendo amparo, suporte e inspiração.

À Universidade Federal de Lavras, que me proveu muito aprendizado, tanto profissional quanto pessoal, através da sua excelência em ensino e oportunidades únicas.

À República Amazona, por ter sido minha família em Lavras e pelos momentos de alegria e tristeza compartilhados ao longo desses anos.

Às minhas amigas Carolina, Giovana, Laura e Thais por sempre me incentivarem ao longo dessa trajetória e por estarem sempre comigo. Ao meu amigo Anderson, por todos esses anos de companheirismo e ensinamentos, e por sempre me ajudar quando mais precisei.

À Consea Júnior, por ter colaborado com o desenvolvimento de minhas competências e ter me agregado muito no crescimento pessoal.

À Reconstrular, que possibilitou alinhar meus valores de consciência social e entender ainda mais a importância da empatia e altruísmo.

À minha orientadora Elisangela por ter aceitado o convite para me orientar, pela confiança e pelo auxílio no desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

O etanol de segunda geração (2G) ou etanol celulósico é produzido a partir de resíduos provindos das indústrias sucroenergéticas. Como exemplo desse resíduo tem-se o bagaço de cana-de-açúcar. Esta tecnologia permite redução da utilização de fontes não renováveis, sendo uma alternativa de biocombustível que visa desenvolvimento econômico, ambiental e social. O processo de obtenção de etanol 2G conta com duas principais etapas que se diferenciam no processamento em relação ao etanol de primeira geração: pré-tratamento ácido e hidrólise enzimática. O pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar tem como objetivo remover as barreiras que impedem a hidrólise enzimática e a fermentação dos polissacarídeos presentes na matéria-prima, além de liberar as moléculas de celulose e hemicelulose. Já a hidrólise enzimática é o processo em que as enzimas celulolíticas são adicionadas à matéria-prima tratada para quebrar as ligações dos polissacarídeos da celulose e hemicelulose em açúcares simples, como glicose e xilose, a fim de tornar possível a fermentação para geração de etanol de segunda geração. Dessa forma, esse trabalho visa, através de uma revisão bibliográfica, entender a importância dessas duas principais etapas do processo de etanol 2G e quais as principais técnicas, vantagens e desvantagens de se obtê-las em um processo em relação a outras etapas para obtenção de glicose e xilose, trazendo, assim uma visão ampla e entendimento das motivações pelas quais as usinas sucroenergéticas têm buscado por essas alternativas quanto ao setor produtivo de etanol de segunda geração em escala comercial.

Palavras-chave: Celulósico. 2G. Polissacarídeos. Glicose. Hemicelulose. Xilose.

ABSTRACT

Second-generation ethanol (2G) or cellulosic ethanol is produced from waste from the sugar-energy industries. As an example of this residue is sugarcane bagasse. This technology allows reducing the use of non-renewable sources, being an alternative biofuel aimed at economic, environmental and social development. The process for obtaining 2G ethanol has two main steps that differ in processing compared to first-generation ethanol: acid pre-treatment and enzymatic hydrolysis. The acid pre-treatment of sugarcane bagasse aims to remove the barriers that prevent the enzymatic hydrolysis and fermentation of the polysaccharides present in the raw material, in addition to releasing the cellulose and hemicellulose molecules. Enzymatic hydrolysis is the process in which cellulolytic enzymes are added to the treated raw material to break the bonds of cellulose and hemicellulose polysaccharides into simple sugars, such as glucose and xylose, in order to make fermentation possible to generate ethanol from second generation. Thus, this work aims to understand the importance of these two main stages of the 2G ethanol process and what are the main techniques, advantages and disadvantages of obtaining them in a process in relation to other stages for obtaining glucose and xylose, thus bringing a broad view and understanding of the motivations for which sugar-energy plants have sought these alternatives in terms of the production sector of second-generation ethanol on a commercial scale.

Keywords: Sugarcane bagasse. Second generation ethanol. 2G Ethanol. Enzymatic hydrolysis. Pretreatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica.	17
Figura 2 – Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento.	21
Figura 3 – Equação de reação de despolimerização da celulose através da adição de água. ...	26
Figura 4 – Equações de hidrólise da hemicelulose e a conversão da celulose em glicose.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Usinas de etanol de segunda geração com produção em escala comercial.	21
Tabela 2 – Comparação de alguns dos principais parâmetros entre hidrólise com ácido diluído e com ácido concentrado.	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1	Cana-de-açúcar.....	15
3.1.1	Bagaço de cana-de-açúcar	15
3.2	Etanol segunda geração	18
3.3	Processo produtivo Etanol 2G.....	19
3.3.1	Pré-tratamento	20
3.3.1.1	Pré-tratamentos físicos	21
3.3.1.2	Pré-tratamentos físico-químicos.....	22
3.3.1.2.1	Explosão a vapor	22
3.3.1.2.2	Pré-tratamento com água quente	22
3.3.1.2.3	Pré-tratamento de explosão da fibra com amônia (AFEX- Ammonia Fiber Explosion)	23
3.3.1.2.4	Pré-tratamento com ácido diluído.....	23
3.3.1.3	Pré-tratamentos químicos	24
3.3.1.3.1	Pré-tratamento ácido.....	24
3.3.1.3.2	Pré-tratamento básico	24
3.3.1.3.3	Organosolv	25
3.3.1.4	Pré-tratamentos biológicos	25
3.3.2	Hidrólise	25
3.3.2.1	Hidrólise ácida.....	26
3.3.2.1.1	Hidrólise com ácido diluído	26
3.3.2.1.2	Hidrólise com ácido concentrado	27
3.3.2.2	Hidrólise enzimática.....	27
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
	REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

A busca por soluções sustentáveis devido ao aumento das preocupações mundiais com as consequências do avanço do aquecimento global tem recebido uma crescente importância nos últimos anos. O estudo da valorização de resíduos de biomassa lignocelulósica gerados de atividades industriais, agrícolas e florestais vem se tornando um dos mais importantes campos de estudos que buscam atenuar os impactos ambientais (PATEL; SHAH, 2021). O etanol de segunda geração, também conhecido como etanol celulósico ou etanol 2G, é uma potencial alternativa sustentável e é produzido a partir de resíduos de biomassa, que são subprodutos do setor industrial agrícola (bagaço e palha de cana-de-açúcar e palha de milho) e florestal (celulose e serrarias) (RABELO et al., 2019).

A partir da cana-de-açúcar é possível produzir dois tipos de etanol: o etanol de primeira geração (E1G), feito a partir do caldo da cana-de-açúcar, e o etanol 2G, feito a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Ambos resultam em produtos com as mesmas especificações, sendo que a diferença em relação à obtenção desses produtos está no processo produtivo (LOPES et al., 2017). A principal diferença na produção de etanol de primeira geração e segunda geração é que, no caso da segunda geração, ocorrem as etapas de pré-tratamento e hidrólise antes da fermentação (MARTINS, 2018).

O bagaço de cana-de-açúcar, subproduto obtido do processo de produção de etanol de primeira geração, é o principal resíduo agroindustrial brasileiro. Entretanto, atualmente, a maior parte dessa biomassa que possui composição lignocelulósica, é queimada nas caldeiras em usinas sucroenergéticas para geração de energia, e uma quantidade menor é utilizada para alimentação animal (BETANCUR; PEREIRA JR, 2010). Entende-se também a importância da utilização do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de etanol de segunda geração, dentre outros motivos: desenvolvimento no âmbito ambiental em relação à contribuição com a redução de emissões de gases do efeito estufa (MENDONÇA, 2020).

A escolha do processo de pré-tratamento é um diferencial na produção de etanol 2G, assim como a escolha da matéria prima. A fase de pré-tratamento inicia-se após a chegada da biomassa à usina e pode ser realizada através de processos como por exemplo ácido diluído, explosão a vapor ou hidrogênio alcalino. A seleção do método adequado deve considerar diversos parâmetros, uma vez que cada caso apresenta uma viabilidade distinta. Portanto, é necessário realizar análises técnicas e econômicas para determinar qual desses processos é mais adequado (SENNÁ, 2017). Existem duas principais formas de realizar a hidrólise da biomassa: a química, também conhecida como hidrólise ácida, e a bioquímica, também chamada de

hidrólise enzimática (TOSTES, 2022). O principal objetivo do pré-tratamento é aumentar o acesso das enzimas que podem melhorar a digestibilidade da celulose, enquanto da hidrólise é realizar a quebra das longas cadeias das moléculas de celulose em açúcares, como glicose e xilose, através da utilização de catalisadores (NUNES et al., 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar uma revisão bibliográfica acerca de processos do ciclo produtivo do etanol de segunda geração.

2.2 Objetivos específicos

Descrever as principais etapas de pré-tratamento e hidrólise, bem como vantagens e desvantagens da utilização de cada uma.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cana-de-açúcar

No século XVI, durante o processo de colonização do Brasil, teve início uma atividade econômica que se tornaria a base da economia colonial por um longo período: a produção e comércio do açúcar. O plantio da cana-de-açúcar começou na região Nordeste, especificamente na Zona da Mata, ao longo da costa leste, dando início ao que muitos estudiosos chamam de "Ciclo do Açúcar". Apesar de sua longa história no país, a cana-de-açúcar continua sendo um produto agrícola de grande importância para a economia brasileira, sendo destacada como um dos principais. Além de gerar energia elétrica por meio do bagaço, a produção de subprodutos como etanol e açúcar torna a cultura ainda mais relevante para o país (OLIVEIRA, 2022).

O Brasil é o principal produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma área de produção de 8,2 milhões de hectares, resultando em uma produção anual de 40 milhões de toneladas de açúcar e 24,8 bilhões de litros de etanol. O estado de São Paulo se destaca como o principal produtor, com 4 milhões de hectares colhidos, o que equivale a 50% da área total, e com uma produção de 24,1 milhões de toneladas de açúcar e 10,7 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2022). De acordo com o Anuário Brasileiro de Cana de Açúcar, foram aplicadas políticas de incentivos à produção de cana de açúcar para a utilização de biocombustíveis com a Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, sendo sua regulamentação em 05 de junho de 2018 pelo "Conselho Nacional de Políticas Energéticas com metas compulsórias anuais de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa para comercialização de combustíveis", o que incentiva ainda mais a produção do mesmo (CARLI; MARTINS, 2022).

A cana-de-açúcar, formada predominantemente de açúcares, trata-se de um dissacarídeo, carboidrato de forma geral $C_{12}H_{22}O_{11}$, composto de uma molécula de glicose e uma de frutose (RABELO et al., 2019). Apesar da sua composição química ser muito variável, constitui-se em média: 74,5% de água, 25% de matéria orgânica e 0,5% de matéria mineral. Do ponto de vista industrial, a cana é composta de celulose, hemicelulose e lignina em sua fibra, enquanto o caldo é composto de água e sólidos solúveis (açúcares, cinzas, materiais nitrogenados, entre outros) (BAPTISTA, 2016).

3.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

No que se refere aos materiais lignocelulósicos, estes são compostos predominantemente por celulose (um polímero homopolissacarídeo de carboidratos),

hemicelulose (um polímero heteropolissacarídeo de carboidratos) e lignina (uma estrutura aromática) (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). Utilizar o bagaço favorece a produção integrada de etanol de primeira e segunda geração, ao eliminar o custo de transporte do material lignocelulósico e permitir o compartilhamento de equipamentos, o que reduz os custos de produção do etanol de segunda geração (ALBARELLI, 2013).

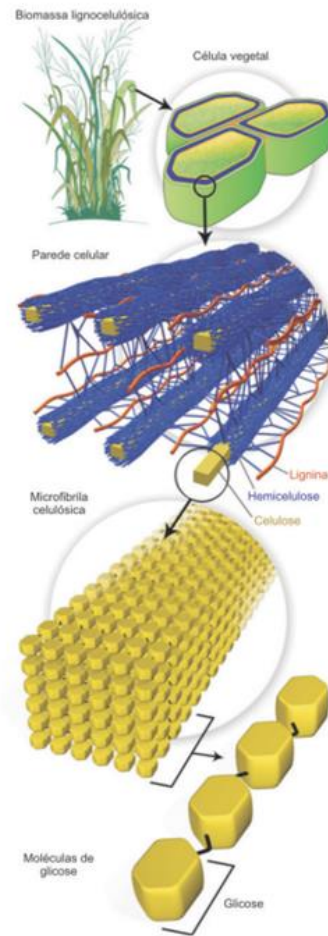
A cana-de-açúcar produz um resíduo chamado bagaço, composto principalmente por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é a fração mais abundante, representando de 33% a 36% do bagaço. É um polissacarídeo que consiste em uma cadeia linear altamente organizada de várias unidades de glicose ligadas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, formando regiões cristalinas que aumentam a resistência à hidrólise.

A hemicelulose é a segunda fração mais predominante, representando de 28% a 30%. É um heteropolissacarídeo com composição variável de acordo com a fonte, sendo composta principalmente por heteroxilanos com predominância de xilose. A hemicelulose pode ser hidrolisada quimicamente com mais facilidade do que a celulose.

A lignina é a fração polifenólica, representando a menor quantidade em comparação com as outras frações. É uma estrutura complexa formada pela polimerização de álcoois aromáticos e, quando combinada com a hemicelulose, recobre a matriz celulósica, conferindo resistência à degradação enzimática e química (SUN; CHENG, 2002; VERVERIS et al., 2007). Portanto, além da lignina ser um composto que traz grande resistência, rigidez e impermeabilidade para parede celular, não contribui para fermentação alcoólica devido à falta de açúcares simples em sua composição (MAGALHÃES, 2022).

A Figura 1 mostra a estrutura dos componentes do material lignocelulósico, indicando a organização das cadeias de celulose em fibras e o arranjo de hemicelulose e lignina. Dessa forma, é possível observar que a biomassa lignocelulósica é composta por células vegetais que são compostas em sua parte mais externa por hemicelulose (representada de azul) e lignina (representada de vermelho) que são ligadas entre si, e que conferem resistência à fibra, além de encobrir a celulose (representada de amarelo). A celulose é formada por ligações glicosídicas, através das moléculas de glicose, representadas também de amarelo na Figura 1. Observa-se, portanto, que a glicose, que é um açúcar fermentável, necessita de processos como o pré-tratamento e hidrólise para que seja possível sua fermentação.

Figura 1 – Estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado Kondo (1997)

A queima do bagaço da cana-de-açúcar nas caldeiras, que é o principal destino dessa biomassa atualmente, pode causar problemas controlados na população que mora nas proximidades da indústria, devido ao fluxo gerado. Esse problema é especialmente grave em crianças e idosos, pois o período de queima nas caldeiras coincide com o período em que a umidade relativa do ar está mais baixa. Esse fato nos mostra que esse processo é prejudicial ao meio ambiente devido à emissão de gases do efeito estufa na atmosfera com a queima que ocorre nas caldeiras. Portanto, a utilização dessa biomassa para este destino pode prejudicar a saúde das pessoas próximas às usinas de forma direta. (MARTINS et al., 2014). Em relação à emissão de CO₂, os filtros presentes em caldeiras possibilitam uma redução do mesmo, entretanto, requerem equipamentos complexos que aumentam o custo inicial de aquisição e exigem uma verificação cuidadosa antes da implementação efetiva (FILHO, 2013).

3.2 Etanol segunda geração (E2G)

O E2G é obtido a partir de material lignocelulósico (MLC), que consiste em resíduos provenientes do ciclo produtivo da primeira geração de biocombustíveis e é derivado de biomassa (SENN, 2017). No caso de utilização de bagaço de cana-de-açúcar, inicialmente requer um tratamento físico ou químico para eliminar impurezas e expor as fibras, etapa conhecida como pré-tratamento. Em seguida, é preciso submeter o material a um processo denominado hidrólise, que, em termos simples, desagrega as fibras dessas plantas utilizando ácidos, enzimas específicas ou outros meios, resultando em um líquido. Por fim, o material hidrolisado passa por um processo de fermentação por meio de bactérias ou fungos específicos, produzindo etanol a partir dos açúcares presentes (LORENZI; ANDRADE, 2019).

No contexto brasileiro, o bagaço da cana-de-açúcar é a fonte mais comum de MLC, representando de 11% a 16% da composição média da cana e sendo o principal substrato utilizado na produção de E2G. Em geral, a produção de uma tonelada de cana-de-açúcar resulta em 280kg de bagaço com umidade de 50%. (SENN, 2017). Atualmente, duas empresas nacionais detêm a utilização de resíduo de cana-de-açúcar para geração de E2G, sendo a Raízen com capacidade de produção nominal de 42 milhões de litros ao ano, e a Granbio, com 60 milhões de litros ao ano, ambas operando abaixo dessa capacidade (GRANBIO, 2021; RAÍZEN, 2021). Prevê-se que a produção de biocombustível avançado E2G atingirá volumes de 819, 563 e 315 milhões de litros em 2032 nos cenários alto, médio e baixo, respectivamente, com base em sua avaliação no mercado internacional e a implementação do RenovaBio. Isso será alcançado através de um total de 12, 10 e 5 unidades produtoras, respectivamente (EPE, 2022). Esses dados nos mostram que a busca de domínio dessa tecnologia pelas empresas tem recebido cada vez mais enfoque, através da superação de desafios e conhecimento dos processos de E2G.

Os principais desafios para a expansão do E2G podem ser divididos em duas categorias: operacionais e econômicos. Os desafios operacionais incluem dificuldades na indústria para aumentar a capacidade instalada, tempos de reação que aumentam o custo do processo, ineficiência na colheita, corte e armazenamento. Já os desafios econômicos referem-se à dificuldade de projetos em etanol de segunda geração gerarem retorno financeiro adequado para o investidor. Isso ocorre porque os investimentos costumam ter um alto nível de despesas de capital e a produção de E2G tem uma despesa operacional unitária mais elevada em comparação ao E1G. Além disso, há a necessidade de estruturar a demanda, pois o alto custo do E2G prejudica sua capacidade de competir com o E1G (OLIVEIRA, 2022).

Atualmente, no Brasil, existem políticas e programas da rede E2G para incentivo da produção dessa tecnologia. Dentre eles, o Paiss se destacou como o programa de financiamento mais relevante para pesquisa e inovação em tecnologias relacionadas ao E1G e ao E2G. Criado em 2011 como parte do Programa de Aceleração do Crescimento (Pacti) do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), o Paiss foi seguido pelo programa Estratégia Nacional para Ciência, Tecnologia e Inovação (Encti). Com recursos do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT) da Finep e do Fundo Tecnológico (Funtec) do BNDES, o programa inicialmente dispôs de R\$ 1 bilhão para financiamento e subvenção de pesquisas e projetos de inovação para o setor sucroenergético e sucroquímico entre 2011 e 2014. O programa apresentou sucesso constante, sendo considerado o principal financiador da rede do etanol celulósico no Brasil (LORENZI; ANDRADE, 2019).

Conforme é possível ver através do programa acima citado, as políticas nacionais brasileiras, no setor de energia e meio ambiente, vêm sendo integradas com objetivo de cumprir com metas globais e locais de descarbonização da economia. Como exemplo da atual realidade, apesar da tendência interrompida abruptamente da demanda de petróleo após a pandemia da Covid-19, já a partir de 2021, a demanda voltou a crescer e a previsão é de que atinja o patamar de 103 milhões de barris por dia de petróleo. Esse aumento da demanda de petróleo é preocupante, pois pode resultar em um aumento das emissões de gases de efeito estufa (SANTOS et al., 2022).

Quando feita comparação, um dos principais benefícios da utilização da tecnologia de E2G se deve à redução da emissão de gases do efeito estufa, que são agravados através da queima de combustíveis fósseis. Isso pode ser comprovado, como exemplo, através do estudo realizado pela Embrapa Agrobiologia (Unidade Descentralizada da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)), em que veículos movidos a etanol produzido a partir da cana-de-açúcar reduzem até 73% da emissão de CO₂ na atmosfera quando comparado com as emissões de veículos movidos a gasolina. Além disso, reduz até 68%, comparando com os automóveis a diesel (AMATO, 2010).

3.3 Processo produtivo E2G

A primeira etapa do processo produtivo do E2G é a do pré-tratamento da biomassa, seguido da hidrólise da celulose, fermentação, separação do etanol e, por último, tratamento de efluentes (ALBARELLI, 2013). Esse processo, conforme citado anteriormente, apresenta

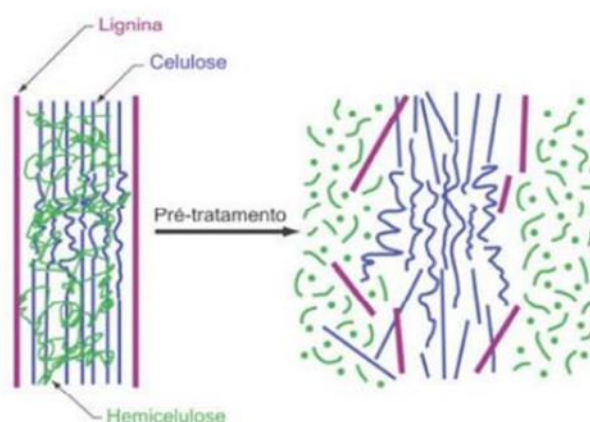
vantagens pela oportunidade de ser integrado ao processo produtivo de E1G. Isso ocorre porque o processo de fermentação na segunda geração é semelhante ao da primeira geração, com a diferença única de que é utilizado um microrganismo específico para esse processo. Já a etapa de destilação é semelhante à da primeira geração, sendo comumente realizada em conjunto com a destilação do E1G em usinas integradas (MARTINS, 2018).

3.3.1 Pré-tratamento

A etapa de pré-tratamento tem como objetivo modificar a estrutura macroscópica, submicroscópica e microscópica da biomassa, removendo o complexo de lignina-celulose-hemicelulose. Essa modificação torna mais fácil o acesso de enzimas hidrolíticas que convertem celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis (MARTINS, 2018). O critério prévio para selecionar o processo de pré-tratamento mais adequado para o processo de E2G é a geração de resíduos ricos em celulose facilmente hidrolisáveis (PATEL; SHAH, 2021). Outro fator a ser considerado é o econômico, uma vez que, comparado ao E1G, é um produto de maior valor agregado devido o processo que o envolve. Por isso, o pré-tratamento deve ser economicamente vantajoso e, ao mesmo tempo, evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de inibidores dos processos de hidrólise e fermentação que ocorrem posteriormente (SUN; CHENG, 2002). Para entender a importância da escolha de um pré-tratamento ideal, podemos tomar como base o fato de que sem essa etapa os rendimentos da hidrólise enzimática são inferiores a 20%, enquanto que com o pré-tratamento, é possível alcançar um rendimento superior a 90% (HAMELINCK; VAN HOOIJDONK; FAAIJ, 2005).

O pré-tratamento pode ser realizado com a utilização ácidos, bases, vapor ou uma combinação desses elementos (ROSSI et al., 2014). Dessa forma, existem as seguintes formas de realizar o pré-tratamento, conforme nomenclatura: pré-tratamento físico, pré-tratamento químico, pré-tratamento físico-químico e pré-tratamento biológico (MARTINS, 2018). Na Figura 2 é possível entender como se dá a modificação da estrutura. É possível observar que a celulose, indicada de azul, é exposta para o exterior da estrutura do complexo celulose-hemicelulose-lignina, e isso ocorre porque há solubilização das moléculas de lignina e hemicelulose, indicadas de roxo e verde respectivamente. Dessa forma, facilitando o acesso da celulose para a etapa de hidrólise.

Figura 2 – Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento.



Fonte: Santos et al. (2012).

Além da importância da escolha da biomassa, a escolha da etapa de pré-tratamento é um fator crucial no processo de E2G, sendo que, os principais utilizados são ácido diluído e explosão a vapor, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Usinas de E2G com produção em escala comercial.

Usina	Capacidade (Milhões L/ano)	Biomassa	Pré-tratamento
Raízen / Brasil	40,1	Bagaço cana-de-açúcar	Ácido diluído
GranBio / Brasil	83,2	Palha de cana-de-açúcar	Explosão a vapor
Poet-DSM / EUA	94,6	Palha de milho	Ácido diluído
Beta Renewables / Itália	75,7	Palha de trigo; Palha de arroz e arundo ²⁴	Explosão a vapor
DuPont / EUA	113,5	Palha de milho	Alcalino
Abengoa / EUA	94,6	Palha de milho	Ácido diluído

Fonte: Lemões (2017).

3.3.1.1 Pré-tratamentos físicos

Esse pré-tratamento atua na redução de partículas da biomassa, aumentando o acesso

à área de superfície e, conseqüentemente, o tamanho dos poros da lignocelulose. Além disso, também reduz o grau de polimerização e cristalinidade da celulose. Dentre os mais comuns, podemos citar a moagem e o cisalhamento. Como vantagem, é possível citar sua eficiência no acesso da enzima ao material, entretanto, como desvantagem, possuem altos gastos energéticos e não são viáveis economicamente (WEINEM, 2022).

3.3.1.2 Pré-tratamentos físico-químicos

3.3.1.2.1 Explosão a vapor

A técnica consiste na exposição do material lignocelulósico sob vapor d'água em um reator com alta pressão durante um certo tempo ideal. Posteriormente, ocorre uma ruptura mecânica dos materiais pré-tratados através de uma explosão gerada por um processo de descarga violenta em um tanque de coleta. Esse processo também é conhecido como auto-hidrólise, uma vez que, devido à presença de ácidos da fração hemicelulósica, diminui o pH, leva à uma condição que, moderadamente ácida, pode hidrolisar a hemicelulose. A quebra da lignocelulose e remoção da hemicelulose colaboram com a digestibilidade enzimática que ocorre posteriormente. Sequencialmente, a pressão é liberada de forma bruta, fazendo com que a água evapore de forma instantânea, forçando a explosão da biomassa seguida de desfibrilação e até ruptura de fibras. Portanto, esse processo pode ser definido como duas etapas: auto-hidrólise e descompressão (MONTAGNER, 2019).

Como vantagem, é possível citar a não necessidade de moer previamente a biomassa e bons rendimentos de açúcares (CHANDEL; SILVA, 2013), utilização limitada de produtos químicos não permitindo a degradação excessiva de açúcares, além de baixa entrada de energia, não requerendo nenhum custo ambiental. Como desvantagem, pode-se citar a degradação incompleta da lignina (ALBARELLI, 2013) e formação de compostos tóxicos que podem afetar com inibição a hidrólise enzimática (TOSTES, 2022).

3.3.1.2.2 Pré-tratamento com água quente

Conhecido também como pré-tratamento LHW (Liquid-Hot-Water), esse processo consiste na remoção da fração de hemicelulose através da adição de água em alta temperatura e pressão, fazendo com que a água fique em estado líquido na hemicelulose. Dessa forma, são liberados ácidos orgânicos da biomassa, que atuam como catalisadores na hidrólise da hemicelulose. Dessa forma, desintegrando a matriz lignocelulósica e solubilizando parte da

hemicelulose. Posteriormente, tem-se uma corrente sólida rica em celulose e lignina, e outra parte rica em açúcares da hemicelulose, que é a parte líquida (MARTINS, 2018).

Como vantagem é possível citar formação de menos produtos de degradação, fazendo com que evite a formação de inibidores de fermentação, baixo custo do solvente e não necessidade de neutralização ou lavagem. Entretanto, possui como desvantagem, em relação ao processo de explosão a vapor, maior quantidade de produto solubilizado porém em menor concentração e maior gasto de energia devido à utilização de volumes grandes de água (ALBARELLI, 2013).

3.3.1.2.3 Pré-tratamento de explosão da fibra com amônia (AFEX- Ammonia Fiber Explosion)

Esse método, que é semelhante ao de explosão de vapor, consiste no contato da amônia a alta pressão com o material lignocelulósico, em que a biomassa fica cerca de 30 minutos em condições de temperatura moderada entre 60°C e 120°C e pressão na faixa de 1,72 à 6,02 Mpa. Posteriormente, ocorre uma rápida descompressão, fazendo com que a celulose e a hemicelulose estejam mais acessíveis ao processo de hidrólise (MOOD et al., 2013). Como vantagem é possível citar a compatibilidade com microrganismos da fermentação, recuperação e reciclagem da amônia, alta eficiência (ALBARELLI, 2013), menor perda de xilanas e não formação de inibidores (SANTOS et al., 2012). Já como desvantagem, é possível citar sua não efetividade para biomassas com alta concentração de lignina (WEINEM, 2022) e o alto custo da amônia (MOSIER et al., 2005).

3.3.1.2.4 Pré-tratamento com ácido diluído

Geralmente utilizado com adição de ácido sulfúrico (H₂SO₄), porém também pode ser utilizado o ácido nítrico, fosfórico e clorídrico, em que ocorre a mistura da biomassa com o ácido diluído e é aquecido com a utilização de reatores ou injeção de vapor (TOSTES, 2022). Esse processo consiste principalmente em solubilizar a hemicelulose através da presença de combinação da presença do ácido e temperatura adequada. Como vantagem, pode-se citar as altas taxas de conversão e melhor eficiência quanto à hidrólise da hemicelulose e da celulose. Como desvantagem, leva à corrosão dos equipamentos, o que remete à maiores custos devido à manutenção dos mesmos, e produção de inibidores da fermentação (ALBARELLI, 2013).

3.3.1.3 Pré-tratamentos químicos

Consiste no tratamento da biomassa com a utilização de ácidos, bases ou solventes orgânicos e ocorre de forma que provocam mudanças estruturais e químicas na parede celular da biomassa, dessa forma, facilitando a exposição da celulose para o acesso das enzimas na etapa de hidrólise (MARTINS, 2018). Assim como o conceito do pré-tratamento físico-químico citado acima com a utilização de ácido, os processos químicos também incluem a utilização destes, entretanto, sem submissão de temperaturas ou pressão consideráveis, o que acaba por ocasionar em uma menor eficiência na sua utilização, uma vez que a temperatura colabora diretamente com a mudança da estrutura lignocelulósica. Além disso, é necessário que seja realizado tratamento do agente químico no efluente final, em que podemos incluir todos os tipos de pré-tratamentos químicos (ALBARELLI, 2013). Por ser um processo custoso, com baixos rendimentos e longos tempos de reação devido a não utilização de pressão ou temperatura, o processo não é muito vantajoso atualmente (TOSTES, 2022).

3.3.1.3.1 Pré-tratamento ácido

Assim como o principal intuito do pré-tratamento com ácido diluído, possui como objetivo promover a hidrólise da hemicelulose e pode ser utilizado com adição de ácido concentrado ou diluído (SUN; CHENG, 2002). Suas vantagens e desvantagens assemelham-se ao do ácido diluído, porém com menor eficiência devido à ausência de temperatura e pressão, conforme citado anteriormente. Além disso, pode ocasionar na perda de açúcares por degradação. Também é importante considerar o fato de necessitarem de reguladores de pH, principalmente se utilizado ácido não diluído, o que ocasiona no aumento do custo de produção (WEINEM, 2022).

3.3.1.3.2 Pré-tratamento básico

O principal objetivo é remover a lignina, dessa forma, promovendo a degradação do material lignocelulósico (MARTINS, 2018), através da utilização de bases ou combinações de bases, como hidróxido de sódio (NaOH) ou NaOH com Ca(OH)_2 . Esse processo envolve três principais mecanismos, em que podemos citar a dissolução das hemiceluloses, lignina e sílica; a hidrólise de ácidos acéticos e urônicos e inchaço da celulose. Ao final, resulta em duas frações, sendo líquida (formada de oligômeros de hemicelulose e lignina) e sólida (formada de celulose) (SABIHA-HANIM; ABD HALIM, 2018). Como principal vantagens, é possível

citar solubilização considerável (mais de 50%) da lignina quando comparado com outros tipos de processos, o que ocasiona em menor geração desse resíduo (SANTOS et al., 2012). Entretanto, como desvantagem, possui tempo mais longo de tratamento, levando até mesmo dias, comparando à tratamentos ácidos, que leva minutos (TOSTES, 2022).

3.3.1.3 Organosolv

Consiste na utilização de solventes orgânicos, como por exemplo metanol, bioetanol e acetona com um catalisador ácido, em que podemos citar ácido sulfúrico e clorídrico (MARTINS et al., 2014). Esse tratamento tem por objetivo solubilizar a hemicelulose e lignina, tornando a celulose mais acessível à etapa da hidrólise. Como vantagens, podemos citar a facilidade de se recuperar a lignina pura como coproduto do processo e a recuperação dos solventes orgânicos através da destilação. Entretanto, possui como desvantagem seu alto custo, devido ao fato dos valores dos solventes utilizados e da necessidade de lavagem dos resíduos gerados após o pré-tratamento (SILVA et al., 2015).

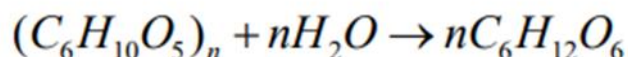
3.3.1.4 Pré-tratamentos biológicos

Esse pré-tratamento consiste na utilização de fungos produtores de enzimas capazes de solubilizar a lignina em um processo chamado deslignificação. Suas vantagens são não gerar compostos tóxicos e necessitar de pouca energia, além do alto rendimento. Entretanto, como desvantagem, possui alto custo, depende do crescimento biológico, sendo um processo lento e que necessita de controle constante do meio do reator para que esteja em condições ótimas de crescimento. (BEHERA et al., 2014; TOSTES, 2022).

3.3.2 Hidrólise

A etapa de hidrólise ocorre após o pré-tratamento e consiste na despolimerização da celulose em moléculas de glicose, que posteriormente serão utilizadas na fermentação juntamente com os açúcares que foram liberados pela quebra da hemicelulose na etapa anterior. Essa reação é feita através da adição de água, conforme mostra a equação (Figura 3). Existem dois principais métodos para realizar essa reação, sendo a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática (MARTINS, 2018).

Figura 3 – Equação de reação de despolimerização da celulose através da adição de água.



Fonte: Martins (2018).

3.3.2.1 Hidrólise ácida

Na hidrólise ácida, o material de bagaço, provindo do pré-tratamento, encontra uma fonte de vapor saturado em contrafluxo e passa pela prensa de rosca, iniciando o processo de hidrólise. Nesse processo, o bagaço chega até o reator, onde é mantido com certa temperatura, pressão e com a ação de ácido (geralmente ácido sulfúrico). Dessa forma, fazendo com que a biomassa já embebida de ácido devido à etapa de pré-tratamento, efetive a hidrólise dos polímeros de celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis (BUORO, 2021). Como mencionado anteriormente, o objetivo da hidrólise é a despolimerização da biomassa, que consiste na quebra de polissacarídeos em açúcares fermentáveis conversíveis para a produção de etanol. O pré-tratamento é realizado para remover a lignina, que atua como uma barreira para os polissacarídeos, deixando-os expostos e prontos para a hidrólise subsequente.

Esse processo pode ser realizado de duas maneiras, que são através do tratamento com ácido diluído à alta temperatura ou através do tratamento com ácido concentrado à baixa temperatura (BALAT, 2011).

3.3.2.1.1 Hidrólise com ácido diluído

Definida por duas principais etapas, esse processo é realizado com alteração na temperatura. Primeiramente, é realizado utilizando temperaturas sob condições moderadas, por volta de 140 a 160°C, com objetivo de liberar os açúcares da hemicelulose. Já na segunda etapa, são utilizadas temperaturas maiores, entre 200 a 240°C, para converter a celulose em glicose. Essa diferença de temperaturas para liberação de açúcares entre celulose e hemicelulose dá-se devido ao fato da presença de diferenças estruturais entre esses dois polímeros (MARTINS, 2018).

Esse processo possui como vantagem a utilização de altas temperaturas e pressões, com tempos de reação de segundos a minutos, facilitando o uso de processos contínuos (MARTINS et al., 2014). Já como desvantagem, podemos citar o fato de ser necessária a recuperação ou neutralização dos ácidos antes de realizar a fermentação, além da grande

quantidade de resíduos produzidos (ZABED et al., 2016).

3.3.2.1.2 Hidrólise com ácido concentrado

A hidrólise ácida pode ser realizada com ácido concentrado ou diluído em diferentes condições de temperatura. Durante o processo, o ácido concentrado converte a celulose em um estado amorfo, tornando-a suscetível à hidrólise. O rendimento de formação de glicose na hidrólise com ácido diluído é de 50 a 60%, enquanto a hidrólise com ácido concentrado apresenta um rendimento superior, que é uma vantagem, requer temperaturas mais baixas, que requer maior tempo de processo apesar de menos custos, e apresenta um custo mais elevado devido à maior utilização de ácido e alto custo com equipamentos. Além disso, não é uma tecnologia ambientalmente favorável (ALBRELLI, 2013).

Na Tabela 2, é possível ver de forma mais resumida uma comparação quanto ao processo de hidrólise ácida com e sem diluição.

Tabela 2 – Comparação de alguns dos principais parâmetros entre hidrólise com ácido diluído e com ácido concentrado.

	Hidrólise com ácido concentrado	Hidrólise com ácido diluído
Problemas com corrosão de equipamentos	Maior	Menor
Degradação dos açúcares gerados	Menor	Maior
Conversão	Maior	Menor
Consumo de ácido	Maior	Menor
Tempo de processo	Maior	Menor

Fonte: Aaptado Martins (2018).

3.3.2.2 Hidrólise enzimática

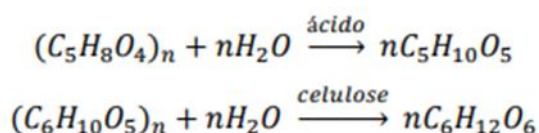
A hidrólise enzimática é uma reação heterogênea que é catalisada pelas celulasas. É caracterizada por um substrato insolúvel (celulose) e um catalisador solúvel (enzimas). Para uma completa hidrólise da celulose, a ação combinada de múltiplas enzimas (celulasas) com diferentes especificidades ao substrato é necessária (NUNES et al., 2013).

A hidrólise enzimática ocorre de forma que a ação das celulasas promove o rompimento das ligações glicosídicas da celulose, ocasionando a liberação de glicose, celobiose e oligossacarídeos. Comparada à hidrólise ácida, a hidrólise enzimática tem demonstrado melhores resultados para a fermentação subsequente, devido à não-degradação da glicose e à não-formação de inibidores. Ela é realizada em temperaturas brandas, em torno de 50° C (ALBARELLI, 2013). Além disso, a hidrólise enzimática oferece vantagens, como condições de reação mais suaves de pH, temperatura e pressão. Além disso, a formação de produtos tóxicos para o processo fermentativo é reduzida devido à especificidade dos sistemas enzimáticos.

Dessa forma, a proporção de lignina, grupos acetil, tamanho da porção cristalina, grau de polimerização, tamanho de partícula, e outros fatores relacionados ao bagaço utilizado no processo serão extremamente importantes não apenas para determinar o meio reacional, mas também para o rendimento glicosídico do processo. Além desse fato, como desvantagem desse processo, podemos citar a grande quantidade de enzimas necessárias, que podem representar de 30 a 40% do custo de produção do E2G, dependendo da tecnologia empregada. O alto custo das enzimas ainda é um obstáculo para a produção em larga escala de etanol, uma vez que grandes volumes de enzimas são necessários, dificultando o processo de ampliação de escala (PEQUENO, 2022).

Nas equações globais (Figura 4), em que as reações ocorrem entre 40 a 50°C e pH entre 4,5 e 5, é possível ver as reações objetivo do processo, em que ocorre a hidrólise da hemicelulose e a conversão da celulose em glicose (TOSTES, 2022).

Figura 4 – Equações de hidrólise da hemicelulose e a conversão da celulose em glicose.



Fonte: Tostes (2022).

As enzimas empregadas na hidrólise enzimática são coquetéis de glicosilhidrolases que têm a capacidade de quebrar as ligações B-1,4-D-glucanas presentes na celulose, produzindo glicose, celobiose e celooligossacarídeos. Para a produção das celulasas, diversos microrganismos podem ser utilizados, sendo o fungo *Trichoderma reesei*, o mais comum na indústria. Além disso, esses fungos são geneticamente modificados para aumentar a

produtividade e a atividade enzimática das celulases produzidas (TOSTES, 2022).

Apesar do alto custo utilizado na aquisição das enzimas para esse processo, a hidrólise enzimática gera altos rendimentos, com possibilidades de melhorias que podem ser projetadas para alcançar um rendimento ainda maior, podendo chegar a valores entre 85% e 95% (HAMELINCK; VAN HOOIJDONK; FAAIJ, 2005).

Tomando como referência a Raízen, empresa anteriormente citada que produz etanol de segunda geração em escala comercial, a mesma já divulgou que a tecnologia utilizada pela empresa é a de hidrólise enzimática (RAÍZEN, 2021).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do presente trabalho pode-se concluir que ao longo dos anos a biotecnologia tem proporcionado diversos avanços que foram fundamentais para o desenvolvimento do método de produção do etanol de segunda geração.

A utilização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia, como ocorre hoje em maior parte, é prejudicial tanto em âmbito ambiental quanto em relação à saúde humana. Portanto, nota-se que é possível explorar o bagaço para outros meios, como o E2G, que além de mudar esse cenário, é capaz de trazer benefícios como a redução de até 50% de área plantada para geração de etanol. O principal alvo de estudos é em relação a esse cenário, é a superação das dificuldades de extrair açúcares fermentáveis do material lignocelulósico de forma competitiva. Por isso, é necessário explorar quais modelos de combinação entre pré-tratamento e hidrólise são capazes de trazer maior obtenção de xilose e glicose. Além disso, manipular uma maneira de gerar menos inibidores de fermentação e coprodutos, como buscar maior solubilidade da lignina.

Dentre os principais processos tratados ao longo desse trabalho, destaca-se a utilização de pré-tratamento com ácido, pré-tratamento com explosão a vapor e hidrólise enzimática, que atualmente são utilizados pelas empresas Raízen e Granbio, produtoras pioneiras do E2G no Brasil. Cada um desses processos possuem sua vantagem, que se devem principalmente à busca por maior obtenção de glicose e xilose e menor tempo de processo, ou seja, manter um processo contínuo.

Outro ponto importante é que a utilização de enzimas que realizam a hidrólise ainda é considerado um fator limitante para a produção de E2G, visto que seu custo é responsável por 30 a 40% da produção e ser atualmente importada. Desta forma, seria interessante mensurar a possibilidade de fabricação nacional dessa enzima, que diminuiria riscos de câmbio e frete. Outro estudo a ser desenvolvido seria a diminuição da quantidade de enzima utilizada no processo, que pode ser alcançada através do desenvolvimento de maior performance desta.

Por fim, apesar de ainda ser difícil dizer que estamos próximos da substituição dos combustíveis fosseis pelos biocombustíveis, é possível afirmar que o aperfeiçoamento do processo de produção de etanol de segunda geração está em constante evolução. Plantas de produção concomitantes de etanol de primeira e segunda geração vem se mostrando como alternativas economicamente sustentáveis. No Brasil há, atualmente, somente uma planta nesse formato integrado. Esse processo traz benefícios como redução do consumo e captação de água e redução de custos de aquisição de novos equipamentos para cada processo. Apesar dos

desafios tecnológicos e de infraestrutura que ainda precisam ser superados, a produção de etanol de segunda geração no Brasil apresenta um grande potencial para impulsionar o desenvolvimento sustentável do país e torná-lo uma referência mundial na produção de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

ALBARELLI, J. Q. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica.** 2013. 216 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2013.

AMATO, M. S. **Estudo compara as emissões de CO2 entre Etanol e Gasolina.** Biocombustível, USP, jul., 2010. Disponível em <<http://www.usp.br/portaliobiosistemas/?p=557#:~:text=A%20compara%C3%A7%C3%A3o%20final%20levou%20em,emitido%20pelo%20carro%20a%20gasolina>>. Acesso em 18 de Jan. 2023.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy conversion and management**, v. 52, n. 2, p. 858-875, 2011.

BAPTISTA, A. S. **Açúcar e Álcool.** Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, Universidade de São Paulo, p. 35, 2016. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1999459/mod_resource/content/1/LAN1458_materia%20prima%2016-08-2016%20%5BModo%20de%20Compatibilidade%5D.pdf>. Acesso em 16 de Jan. 2023.

BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 36, p. 91-106, 2014.

BETANCUR, G. J. V.; PEREIRA JR, N. Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part I: Diluted acid pretreatment optimization. **Journal of Biotechnology**. v.13, n. 3, p. 9, mai., 2010.

BUORO, R. **Processo produtivo de etanol de segunda geração e seus aspectos.** 2021. 25 f. Monografia (Bacharel em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2021.

CARLI, S. M.; MARTINS, V. F. Comparabilidade dos custos de produção da cana de açúcar no Brasil. **Revista de Auditoria, Governança e Contabilidade**, v. 10, n. 44, 2022.

CHANDEL, A.; SILVA, S. S. (ed.). **Sustainable degradation of lignocellulosic biomass: techniques, applications and commercialization.** 1 ed., p. 284, Croácia: BoD–Books on Demand, mai., 2013.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar.** 3º levantamento, Brasília, dez., 2022. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em 15 de Jan. 2023.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Cenários de oferta de etanol e demanda de ciclo Otto 2023-2032.** Nota técnica. Ministério de Minas e Energia, p. 29, dez., 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-255/topico-653/NT-EPE-DPG-SDB-2022-06_Cenarios_de_oferta_de_etanol_2032.pdf>. Acesso em 15 de Jan. 2023.

FILHO, V. F. F. **Ciclo combinado com gaseificação integrada de biomassa – análise de penalidade exergética de emissão de co2**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, SP, 2013.

GRANBIO. **BioFlex® e o etanol de segunda geração: produção de biocombustível de forma tecnológica e inovadora**. BioFlex® I: Etanol 2G, 2021. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br/conteudos/bioflex-biocombustiveis/>>. Acesso em 15 de Jan. 2023.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. **Biomass and bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 384-410, 2005.

KONDO, T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 4, p. 717-723, 1997.

LEMÕES, J. S. **Produção de etanol de segunda geração a partir de Arundo donax L**. 2017. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

LOPES, J. G. et al. Prospecção tecnológica do uso do bagaço de cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração. **Cadernos de Prospecção**. v. 10, n. 3 p. 590-599, jul./set., 2017.

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. H. N. O etanol de segunda geração no Brasil: políticas e redes sociotécnicas. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 34, 2019.

MAGALHÃES, L. L. **Projeto de uma usina de etanol de 2ª geração**. 2022. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2022.

MARTINS, C. Z. **Avaliação da produção de etanol de segunda geração**. 2018. 50 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2018.

MARTINS, F. A. et al. A produção do Etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. **Revista Latino-Americana de Inovação e Engenharia de Produção**, v. 2, n. 3, p. 5-16, 2014.

MENDONÇA, L. V. R. **Potencial produtivo do etanol de segunda geração: uma revisão**. 2020. 21 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Agrônômica) – Centro Universitário Toledo, Araçatuba, SP, 2020.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MONTAGNER, L. F. **Explosão a vapor como pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas para produção de bioetanol**. 2019. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Maria, Cachoeira do Sul, RS, 2019.

MOOD, S. H. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

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

OLIVEIRA, L. N. **Crédito rural no âmbito da cultura de cana-de-açúcar no Brasil**. 2022. 21 f. Artigo Acadêmico (Bacharel em Ciências Contábeis) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2022.

PATEL, A.; SHAH, A. R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 2, p. 108-128, 2021.

PEQUENO, E. C. **Estudo comparativo de tecnologias de pré-tratamento para produção de etanol: ácidos e líquidos iônicos**. 2022. 89 f. Projeto Final (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

RABELO, S. C.; PRADELLA, J. G. C.; IENCZAK, J. L. Produção de etanol de segunda geração. cap. 3. In: LIMA, U. A. (org.) **Biotecnologia Industrial**. v. 3, 2 ed., São Paulo: Blucher, 2019.

RAÍZEN. **Prospecto definitivo da oferta pública de distribuição primária de ações preferenciais de emissão da Raízen S.A.** Eletrobras, 2021. Disponível em: <<https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/abb77a17-3348-4bc7-849a-154998e06ca3/cd9974b2-64b2-7167-5568-f55e8187d831?origin=1>>. Acesso em 15 de Jan. 2023.

ROSSI, E. et al. Pré-tratamentos na produção de etanol de segunda geração. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 4, p. 3516-3522, set./dez., 2014.

SABIHA-HANIM, S.; ABD HALIM, N. A. Sugarcane bagasse pretreatment methods for ethanol production. **Fuel ethanol production from sugarcane**, p. 63-79, 2018.

SANTIAGO, B. L. S.; RODRIGUES, F. A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v. 3, n. 7, p. 1011-1022, 2017.

SANTOS, F. A. et al. Potential of sugarcane straw for ethanol production. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, C. M. et al. A indústria do petróleo e energia frente aos novos desafios de se inserir nos modelos da transição energética. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 9, p. e40711932000-e40711932000, 2022.

SENNA, P. P. **Uma análise comparativa sobre os processos produtivos do etanol de primeira geração e de segunda geração**. 2017. 72 f. Monografia (Bacharel em Ciências Econômicas) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, SP, 2017.

SILVA, A. P. G. et al. Aplicação do pré-tratamento organosolv na produção de etanol 2g a partir da biomassa residual da cana-de-açúcar. In: **8º Encontro Nacional de Tecnologia Química**. Vitória, ES, set. 2015.

SUN, Y.; CHENG, J. Hidrólise de materiais lignocelulósicos para produção de etanol: uma revisão. **Bioresource Technology**. v. 83, n. 1, p. 1-11, mai., 2002.

TOSTES, M. B. M. **Desafios tecnológicos e econômicos no projeto industrial de uma planta de etanol de segunda geração**. 2022. 134 f. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

VERVERIS, C. et al. Teores de celulose, hemiceluloses, lignina e cinzas de alguns materiais orgânicos e sua adequação para uso como suplementos de pasta de papel. **Bioresource Technology**. v. 98, n. 2, jan., 2007.

WEINEM, J. F. **Estudo de viabilidade econômica para diferentes pré-tratamentos da biomassa da cana-de-açúcar na produção de etanol de segunda geração**. 2022. 24 f. Relatório Final (Engenharia Biotecnológica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Assis, SP, 2022.

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