

ESTUDO DE MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS NO PRÉ-TRATAMENTO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Camila Sobrinho Chemmés¹

Fábio Cirqueira da Silva²

Lucas Silva Souza³

Ricardo Almeida de Azevedo Junior⁴

Leila Maria Aguilera Campos⁵

RESUMO

A cana-de-açúcar é uma das principais fontes de matéria-prima para a produção de etanol no Brasil, principalmente por sua ampla disponibilidade e seu baixo custo. Diferentemente da primeira geração, a qual utiliza o caldo da cana-de-açúcar, o processo de obtenção de etanol de segunda geração utiliza o material lignocelulósico da cana-de-açúcar, ou seja, o bagaço. Dentre as etapas da segunda geração, o pré-tratamento é considerado o mais importante em razão do resultado do mesmo interferir diretamente em todas as outras etapas. Atualmente, as rotas que se mostram mais promissoras para o pré-tratamento do material lignocelulósico envolve processos físico-químicos. O presente trabalho apresenta um estudo dos pré-tratamentos físico-químicos mais utilizados atualmente, a saber: explosão de vapor, explosão com CO₂ e tratamento com água quente.

Palavras Chave: Pré-Tratamento; Etanol de segunda geração; Bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

The sugarcane is one of the main sources for the production of ethanol in Brazil, especially because of its wide availability and low cost. Unlike the first generation, which uses the juice of sugarcane, second-generation ethanol is obtained from the lignocellulosic material of sugarcane, in other words, from the bagasse. Among the steps of this process, the pre-treatment is considered the most important one because its results directly interfere in all the other stages. Currently, the most promising way for the lignocellulosic material's pre-treatment involves physical and chemical processes. This present work shows a study of the physical-chemical pre-treatments used around the world: steam explosion, CO₂ blast and liquid hot water treatment.

Keywords: Second generation ethanol; Sugarcane bagasse; Physical/chemical pre-treatments.

1 INTRODUÇÃO

Biocombustíveis são geralmente produzidos a partir de materiais biodegradáveis através de processos termoquímicos como pirólise, gaseificação, liquefação, extração com fluidos supercríticos, entre outros (BALAT, 2011).

¹ Graduando em Engenharia Química. Bolsista do CNPQ proc. 155085/2012-3, camila.chemmes@gmail.com

² Graduando em Engenharia Química. Bolsista do CNPQ proc. 102397/2013-9, fabiocirqueira@hotmail.com

³ Graduando em Engenharia Química. Voluntário do Núcleo de Química Verde, lucassouza163@gmail.com

⁴ Graduando em Engenharia Química. Voluntário do Núcleo de Química Verde: santos_jr_14@hotmail.com

⁵ Doutoranda em Engenharia Química, Doutorado Multi-Institucional em Engenharia Química UFBA/UNIFACS, leila.campos@pro.unifacs.br

Os benefícios atrelados à utilização desses combustíveis renováveis estão relacionados principalmente com os impactos econômicos e ambientais que os mesmos proporcionam. Dentre os impactos econômicos, a diversificação da matriz energética, o desenvolvimento da agricultura, o aumento dos investimentos na pesquisa e a sustentabilidade são os que se destacam. Já os impactos ambientais consistem na redução de ar poluente, o sequestro de carbono, a redução de gases estufa, a melhoria da terra e o uso adequado da água (BALAT, 2011). A Figura 1 evidencia a participação das fontes de energia renováveis no cenário brasileiro.

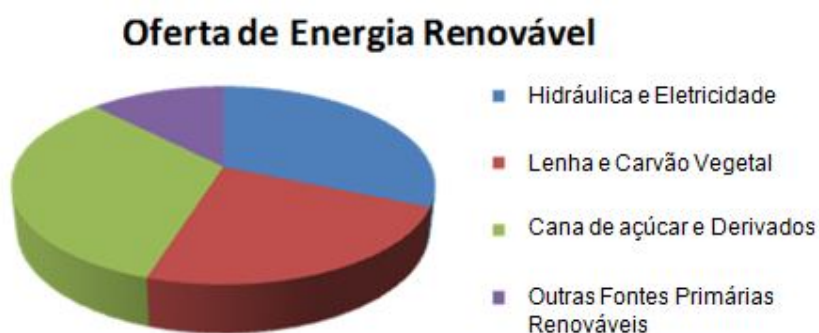


Figura 1- Projeção da Oferta Interna de Energia (participação em %).

Fonte: Matriz Energética Nacional 2030, 2007.

Dentre os biocombustíveis mais utilizados, o etanol é o que possui maior destaque no cenário mundial. O mesmo pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas e o processo de produção utiliza diferentes tecnologias de conversão, que podem ser de primeira ou de segunda geração (PITARELO et. al., 2012).

Enquanto as tecnologias de primeira geração estão baseadas na fermentação alcoólica dos carboidratos presentes, por exemplo, no caldo de cana-de-açúcar, a segunda geração consiste na produção de etanol celulósico a partir da quebra dos polissacarídeos presentes na parede celular vegetal dos resíduos lignocelulósicos (PITARELO et. al., 2012).

Devido à existência de uma grande biodiversidade, o Brasil possui uma enorme variedade de biomassas cujo bioprocessamento tem um alto valor agregado (RAMOS, 2000).

Em razão da grandeza dos números do setor sucroalcooleiro no Brasil, não se pode tratar o bagaço de cana-de-açúcar apenas como mais um resíduo, mas sim como o principal tipo de biomassa energética no Brasil. Na rota de produção do etanol brasileiro, apenas o caldo da cana é utilizado, o que corresponde a um terço da biomassa. Dessa forma, o bagaço e

a palha seca da cana, que correspondem a dois terços da biomassa, são utilizados na maioria das vezes, como fonte de energia térmica para processos de geração de vapor (ERENO, 2007).

A viabilização de novas tecnologias que utilizam a biomassa para produção de etanol de segunda geração representa uma das mais importantes alternativas à consolidação de um modelo sustentável para a produção de combustíveis renováveis. Por esse motivo, é importante estimular o investimento no desenvolvimento de rotas de produção de baixo custo que produzam um combustível competitivo com o mercado (RAMOS, 2000; PITARELO et. al., 2012).

2 TIPOS DE BIOMASSA

O Bioetanol pode ser produzido a partir de diversos tipos de matérias primas. Estas são classificadas em três categorias de produtos agrícolas: matérias-primas contendo sacarose (de cana de açúcar, beterraba, sorgo doce e frutas), materiais de amido (milho, sorgo, trigo, arroz, batata, mandioca, batata-doce e cevada) e materiais lignocelulósicos (madeira, palha e capim) (BALAT, 2011). A figura 2 ilustra a produção brasileira de matérias-primas que estão inseridas nestas três categorias de produtos agrícolas.

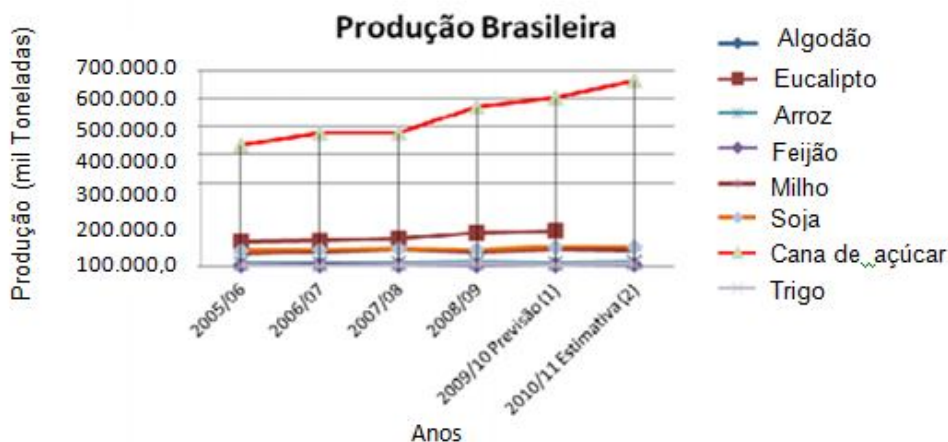


Figura 2 - Produção Agrícola Brasileira.
Fonte: (FERREIRA, 2012)

Para uma determinada linha de produção, a comparação das matérias-primas inclui várias questões dentre elas, a composição química da biomassa, a disponibilidade de terra e práticas de uso da terra, o balanço energético, a erosão do solo, o custo de logística (transporte e armazenamento da biomassa), bem como o valor econômico direto das matérias-primas. Um dos maiores problemas associados à produção de bioetanol consiste na disponibilidade da matéria-prima, que pode variar de estação para estação além de depender da localização geográfica do plantio da cultura (BALAT, 2011).

Atualmente, os materiais lignocelulósicos são mais utilizados na produção de etanol devido a sua alta rentabilidade. Os mesmos podem ser divididos em seis grupos principais, a saber, resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho, etc.), madeira de lei (álamo alpino e álamo), madeira conífera (pinheiro e abeto), resíduos celulósicos (lodo de papel reciclado, jornais, etc.), biomassa herbáceos (feno de alfafa, caníço-malhado, etc.) e resíduos sólidos municipais (CARDONA et. al., 2010). A Figura 3 evidencia a alta quantidade de resíduos lignocelulosicos que são gerados no Brasil de 1990 à 2007.

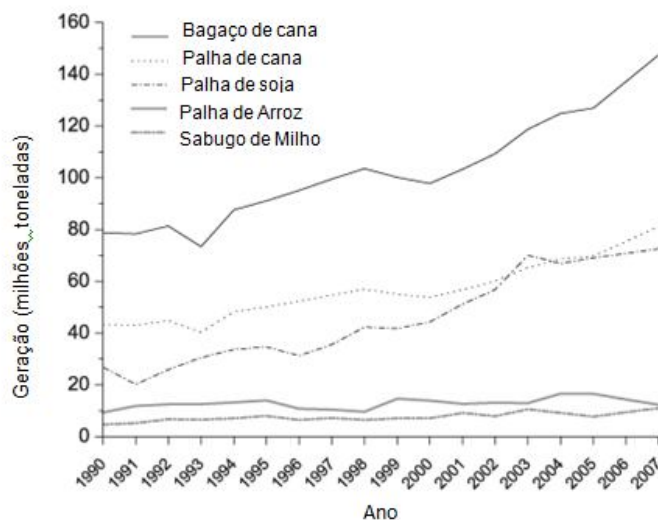


Figura 3 - Série histórica de geração de resíduos lignocelulosicos no Brasil.

Fonte: (CASTRO, 2010)

O bagaço de cana de açúcar, resíduo lignocelulósico remanescente após a moagem da cana para obtenção do caldo, é utilizado na produção de açúcar e etanol. A grande produção, tanto de açúcar, como de etanol gera uma grande quantidade de bagaço. Durante a safra de 2010/2011, mais de 625 milhões toneladas de cana de açúcar foram moídas o que gerou cerca de 208 milhões de toneladas de bagaço (ROCHA, et. al., 2012).

Nas indústrias sucroalcooleiras, o potencial do bagaço é menosprezado, uma vez que o mesmo é queimado nas caldeiras, sendo utilizado como fonte de energia. Sabe-se que é possível suprir as necessidades energéticas das plantas com apenas metade do bagaço produzido, se forem feitas melhorias tecnológicas das caldeiras e dos processos. O excedente de bagaço pode ser utilizado em mais de quarenta aplicações diferentes, tais como a produção de etanol, papel e celulose, placas, alimentação animal e furfural, dentre outros (ROCHA, et. al., 2012).

3 ESTRUTURA LIGNOCELULÓSICA

A composição química dos materiais lignocelulósicos é um fator crucial que afeta diretamente na produção de biocombustíveis durante o processo de conversão. A composição química e estrutural desses materiais varia bastante devido a fatores genéticos e influências ambientais (BALAT, 2011).

Os materiais lignocelulósicos são polímeros de carboidratos complexos compostos, basicamente, por três compostos: celulose $(C_6H_{10}O_5)_x$, hemicelulose $(C_5H_8O_4)_m$ e lignina $(C_9H_{10}O_3(OCH_3))_n$. Estes componentes representam cerca de 90% da massa seca do material. Os 10% restantes consiste em extrativos e cinzas (BALAT, 2011). A Figura 4 representa a disposição das estruturas que compõem a matéria lignocelulósica.

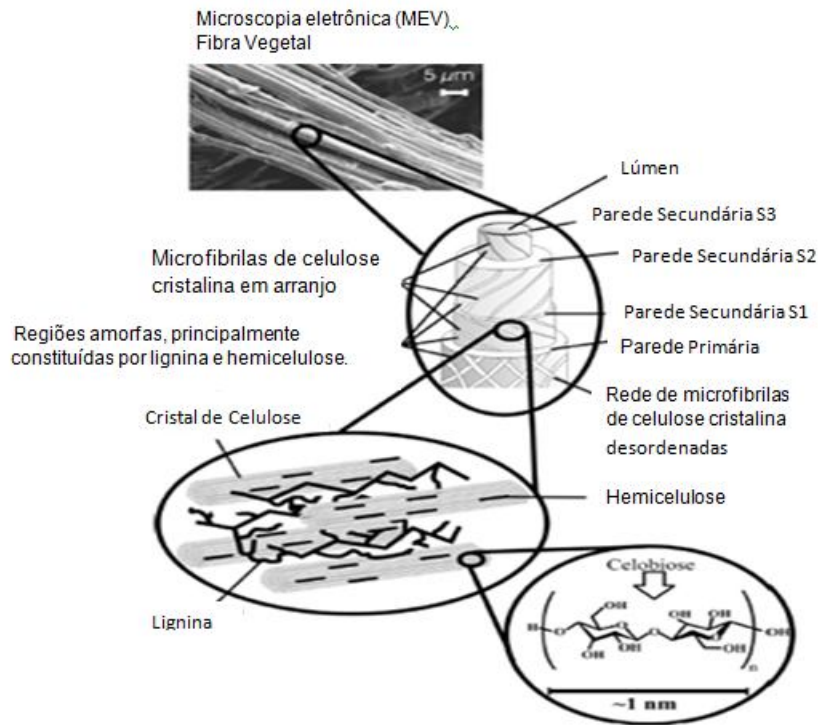


Figura 4 - Estrutura de uma fibra vegetal.

Fonte: (RUBIRA, 2009, adaptada)

A celulose é um polissacarídeo linear de estrutura majoritariamente cristalina. Trata-se de um homopolímero de unidades repetidas de glicose ligadas por β -1, 4 ligações glicosídicas. (SARKAR et. al., 2012; OGEDA et. al. 2010) As cadeias de celulose são empacotadas em microfibrilas, que são estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio (BRODEUR et. al., 2011; HENDRIKS et. al., 2009). A figura 5 mostra a estrutura de uma microfibrila, que contém 36 moléculas de celulose depositadas umas sobre as outras.

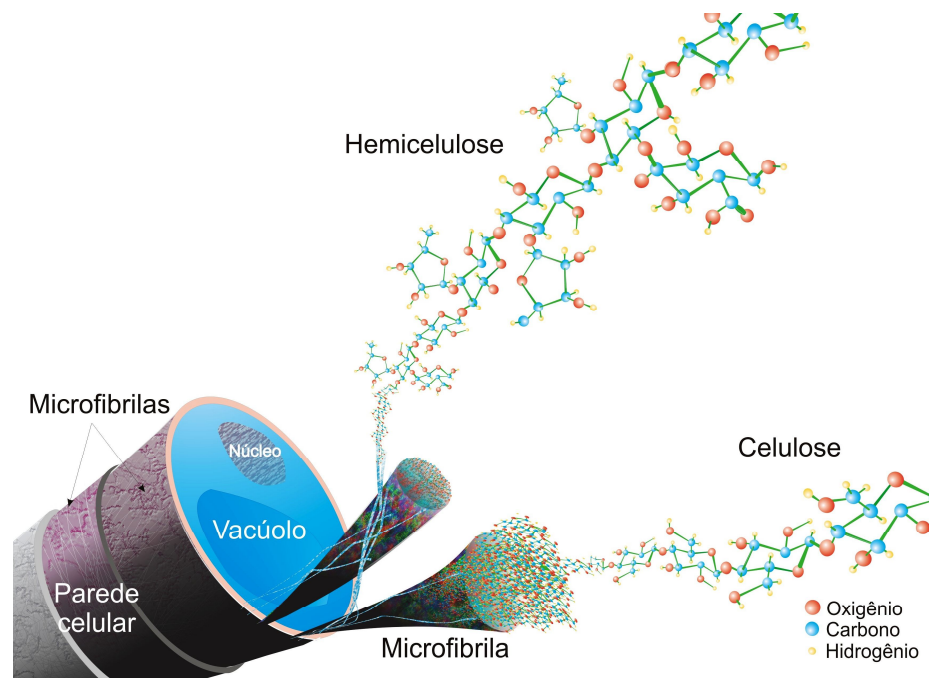


Figura 5 - Esquema da parede celular vegetal.

Fonte: (BUCKERIDGE, 2007)

A hemicelulose é um heteropolímero curto e muito ramificado formado principalmente por pentoses (D-xilose e L-arabinose), hexoses (D-glicose, D-manose, D-galactose) e ácido glucurônico e manurônico (SARKAR et. al., 2012; OGEDA et. al. 2010; BRODEUR et. al., 2011). A hemicelulose atua fazendo ligações entre a lignina e as fibras de celulose conferindo rigidez e promovendo a integração da rede celulose-hemicelulose-lignina. A solubilidade dos diferentes componentes da hemicelulose, em ordem decrescente, corresponde a: manose, xilose, glicose, arabinose e galactose. A solubilização deles aumenta com o aumento da temperatura e depende de outros fatores como a umidade dos componentes e o pH (HENDRIKS et. al., 2009).

A lignina é um polímero amorfo formado por redes tridimensionais compostas por unidades fenilpropano interligadas. Dentre suas características mais relevantes está a rigidez da parede celular da planta, sua tensão oxidativa e a resistência contra ataque microbiano, devido a sua natureza hidrofóbica (BRODEUR et. al., 2011; SARKAR et. al., 2012; OGEDA et. al. 2010; HENDRIKS et. al., 2009).

4 PRÉ-TRATAMENTOS

O processo mais desafiador na produção de combustível de segunda geração é o pré-tratamento da biomassa. Os métodos de pré-tratamento se referem à solubilização e a separação de um ou mais componentes dessa biomassa. Devido à natureza cristalina da celulose, a barreira física formada por ligninas ao redor das fibras celulósicas e a presença de complexas interações entre hemicelulose e celulose presentes nas paredes celulares dos vegetais e entre estes polissacarídeos e ligninas, o pré-tratamento desse material representa uma etapa imprescindível na rota de produção, pois objetiva separar a matriz de lignina, reduzir a cristalinidade da celulose, aumentar a fração amorfa da mesma e solubilizar a hemicelulose, separando o hidrolisado da celulose para que o mesmo fique mais acessível às hidrólises biológicas e químicas (SARKAR et. al., 2012).

Para ser considerado eficaz, o pré-tratamento deve diminuir o grau de polimerização das moléculas de celulose, de forma que se tornem acessíveis ao processo de hidrólise, evitar formação de subprodutos inibidores dos processos de hidrólise e fermentação e, principalmente, ser economicamente viável. Segundo Zhang et al. (2004), o pré-tratamento é uma das mais urgentes prioridades para que a rota de processamento de etanol de segunda geração produza um combustível competitivo com o mercado. Atualmente existem diversos métodos de pré-tratamento, que podem ser físicos, químicos ou físico-químicos (BARRETO, 2009).

Os pré-tratamentos físicos podem ser classificados em: redução mecânica e micro-ondas. O pré-tratamento de redução mecânica é baseada na redução do tamanho da partícula através de moagem, aumentando o desempenho da enzima pelo aumento da área superficial e, em alguns casos, pela redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose (OGEDA et. al., 2010). Os requisitos de energia para trituração mecânica de materiais agrícolas dependem do tamanho das partículas e do gasto característico da biomassa. Nestas condições as reduções do tamanho do custo de energia pode tornar o tratamento caro. A redução no tamanho das partículas leva ao aumento da superfície disponível e uma redução no grau de polimerização (SANTOS et. al., 2011; HENDRIKS et. al., 2009).

O método de pré-tratamento com micro-ondas utiliza a alta eficiência do aquecimento de um forno de micro-ondas. O tratamento com micro-ondas promove efeitos térmicos gerados por micro-ondas em ambientes aquosos. A radiação de micro-ondas gera um calor

interno no bagaço da cana, resultante de vibrações das ligações polares na biomassa e do ambiente aquoso ao redor (SARKAR et. al., 2012)

Os pré-tratamentos químicos diferem-se pelos compostos orgânicos ou inorgânicos utilizados, assim como nos mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e químicas da parede celular. Os mesmos podem utilizar ácidos, bases ou solventes orgânicos (BRODEUR et. al., 2011).

O pré-tratamento ácido tem por objetivo romper a estrutura lignocelulósica por meio da solubilização da hemicelulose no meio ácido, o que promoverá um aumento da digestibilidade da celulose nas etapas posteriores (RABELO, 2010). Geralmente os ácidos utilizados são o sulfúrico, clorídrico e o fosfórico. Já o alcalino envolve o uso de bases, tais como hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e hidróxido de amônio. O uso de um álcali provoca a degradação do éster e das cadeias glicosídicas, resultando na alteração estrutural da lignina, inchaço da celulose, descristalização parcial de celulose, e parcial da hemicelulose (BRODEUR et. al., 2011). Enquanto que o pré-tratamento com solventes orgânicos é utilizado para promover a deslignificação do material lignocelulósico, através da solubilização da lignina e de parte da hemicelulose. Os solventes mais utilizados são etanol, metanol, propanol e acetona (SARKAR et. al., 2012).

Atualmente, as principais pesquisas são voltadas para tecnologias de pré-tratamentos que envolvem processos físico-químicos das biomassas, a saber: explosão à vapor, explosão com CO₂ e tratamento com água quente. A Figura 6 ilustra a quebra da estrutura da matéria lignocelulósica pela influência do pré-tratamento (BALAT, 2010).

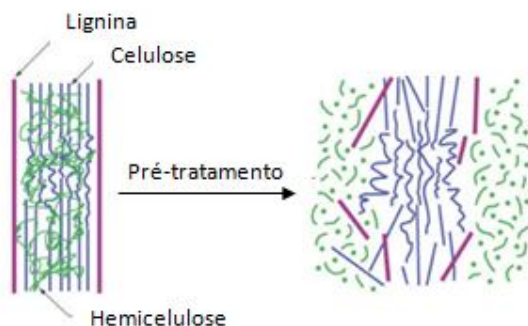


Figura 6 - Estrutura da matéria lignocelulósica antes e após o pré-tratamento

Fonte: (BALAT, 2010)

4.1 Explosão a Vapor

A utilização da técnica de explosão a vapor para o pré-tratamento da biomassa vegetal se mostra uma das principais alternativas para a viabilização de uma rota de produção de etanol de segunda geração. Essa tecnologia separa os principais constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e aumenta a susceptibilidade à bioconversão (PITARELO et. al., 2012).

Este processo consiste na exposição do material lignocelulósico em um vapor de água saturado à alta pressão por um determinado tempo em um reator, seguido de uma descompressão brusca em condições atmosféricas (PITARELO et. al., 2012).

Durante o processo da explosão a vapor, a estrutura do material lignocelulósico é modificada por agentes químicos e físicos. As moléculas de vapor d'água, à pressão e temperatura elevadas, penetram na estrutura da biomassa e, no momento da explosão, estas se expandem, fazendo com que as ligações químicas, que mantêm os componentes macromoleculares da fitobiomassa fortemente unidos, se quebrem (PITARELO et. al., 2012).

A eficácia do pré-tratamento depende de diversos fatores, dentre eles: temperatura, pressão, tempo de residência do material no reator e teor de umidade da biomassa. A escolha da condição de operação do pré-tratamento influencia no rendimento de recuperação dos principais componentes da parede celular, bem como na eficiência das etapas subsequentes de sacarificação da celulose e de fermentação dos hidrolisados obtidos (PITARELO et. al., 2012).

A ultrapassagem do tempo ideal, além de degradar as estruturas lignocelulósicas, degrada as ligações glicosídicas o que gera subprodutos de difícil fermentação, retardando o processo e consumindo mais energia. Já em temperaturas e pressões baixas a estrutura recalcitrante lignocelulósica não degrada por completo gerando baixas concentrações de celulose sacarificada (RABELO, 2010).

A metodologia do processo de explosão a vapor em escala laboratorial consiste na injeção de bagaço em um reator de aço inox provido de sensores para acompanhamento da pressão e da temperatura, além de válvulas de controle para a entrada e saída de vapor. Ao reator são acoplados um saturador e um compressor de ar para bombear o vapor para o reator (PITARELO et. al., 2012).

Ao ser introduzido o bagaço, as válvulas de entrada do vapor são imediatamente abertas. A partir desse momento o aumento da temperatura é acompanhado até que o valor

desejado seja atingido, a partir do qual, se inicia a contagem do tempo de pré-tratamento (PITARELO et. al., 2012).

A evolução da temperatura no interior do reator é monitorada a cada 15 segundos, desde a abertura das válvulas de pressurização até o momento da explosão a vapor. Após o pré-tratamento, o bagaço de cana, em suspensão aquosa, é mantido sobre agitação mecânica de 1 hora na temperatura ambiente (PITARELO et. al., 2012).

A suspensão é então filtrada em funil de Buchner e as fibras, retidas no papel de filtro, são dispersas em água para serem submetidas a uma nova etapa de lavagem aquosa (PITARELO et. al., 2012).

Uma vantagem da utilização da tecnologia de explosão a vapor consiste na solubilização da lignina pela simples adição de algum solvente orgânico ou acidificação da água (PITARELO et. al., 2012). Outra vantagem da utilização da técnica de explosão a vapor consiste nos resultados obtidos da hidrólise enzimática sobre a biomassa oriunda que mostram uma eficiência de 90% contra apenas 15% utilizando resíduos não tratados (SUN et al., 2002). A capacidade de tratamento de uma maior carga de sólidos aproxima esta técnica das necessidades industriais, associados aos elevados rendimentos de carboidratos e baixos custos de capital (BARRETO, 2009).

Apesar de se mostrar promissora ainda faltam ajustes para a aplicação desta técnica em escala industrial, principalmente quanto à viabilidade econômica do processo. Há limitações deste tipo de pré-tratamento para aplicação industrial, em usinas sucroalcooleiras, que utilizaram o bagaço de cana de açúcar, já que as etapas do processo de explosão a vapor é comprometida por não haver equipamentos em escala industrial capazes de realizar as operações a uma taxa viável (ROCHA et. al., 2012).

4.2 Explosão com CO₂

O pré-tratamento por explosão com CO₂ utiliza condições termodinâmicas supercríticas durante o processo. Um fluido supercrítico é aquele que se encontra acima da temperatura crítica e da pressão crítica onde o líquido e o gás podem coexistir. O CO₂, como fluido supercrítico, não é inflamável, não é tóxico, porém é muito volátil. Por esse motivo, é capaz de penetrar na estrutura do material lignocelulósico diminuindo sua cristalinidade (BRODEUR et. al., 2011).

O tratamento com dióxido de carbono supercrítico representa uma alternativa interessante, porque ele pode ser operado a temperaturas mais baixas em relação aos tratamentos térmicos (SANTOS et. al., 2011). Ele perturba as ligações entre a celulose e a hemicelulose aumentando a área acessível para o ataque enzimático. Este processo mostrou melhoras significativas comparadas às de outros pré-tratamentos, tendo em vista o rendimento de açúcar produzido (BRODEUR et. al., 2011).

A fácil recuperação do solvente utilizado permite o reaproveitamento do CO₂, após o processo. As propriedades do CO₂ supercrítico são largamente conhecidas como, seu alto poder de difusão e sua baixa viscosidade. Tais características representam vantagens sobre os solventes convencionais. O CO₂ é melhor e mais facilmente utilizado em biomassas rígidas e úmidas do que em materiais lignocelulósicos mais flexíveis. O tratamento de explosão utilizando CO₂ supercrítico nestes materiais aumenta a sua digestibilidade (SANTOS et. al., 2011).

O bagaço de cana submetido a 14 MPa de pressão apresentou melhores resultados, com cerca de 72% de aumento no rendimento de glucose, quando comparado ao material sem o pré-tratamento. Sabe-se que o rendimento de glucose aumenta com o aumento de pressão, porém a escolha do tempo de exposição é uma das escolhas mais difíceis e mais importantes (SANTOS et. al., 2011).

4.3 Líquido com Água Quente (LHW)

O Pré-tratamento Líquido com Água Quente (LHW) consiste na exposição da biomassa à água quente sobre elevada pressão durante um determinado período, a fim de desintegrar e separar a matriz lignocelulósica. O rompimento é realizado em duas etapas, a saber, a primeira se dá pela entrada de água sobre pressão na estrutura celular da biomassa e a segunda, pela solubilização da hemicelulose e lignina devido a acidez da água a elevadas temperaturas (cerca de 200°C) enquanto que a separação é feita em etapa única através da remoção da mesma do material sólido remanescente (PÉREZ et. al., 2008; YU et. al., 2010).

Durante este pré-tratamento a temperatura e o tempo são fatores dominantes quanto aos tipos de açúcar formados. As temperaturas podem variar de 160°C a 240°C e os intervalos de tempo, que vão desde alguns minutos até uma hora (BRODEUR et. al., 2011).

Na saída deste processo verifica-se a formação de dois produtos: o solubilizado (HDS) que consiste, principalmente, de oligossacarídeos de hemicelulose (remoção quase total),

lignina (35-60%) e uma pequena quantidade de celulose (4 - 15%) e a fração sólida, composta majoritariamente por celulose. Portanto, para um pré-tratamento LHW eficaz, a porção de lignina do material lignocelulósico deve ser incluído na fração de líquido (HDS), de forma a não inibir a formação desses açúcares simples durante a hidrólise enzimática. Foi visto ainda que temperaturas de processo baixas durante o tratamento LHW tendem a aumentar a solubilização da lignina, o que permite maior hidrólise enzimática da fração sólida (BRODEUR et. al., 2011; BALAT, 2011).

O processo pode ser visto como vantajoso, a partir do ponto de vista em que não há aditivos, tais como catalisadores ácidos. Além disso, os sistemas de reatores não são caros devido à natureza de baixa corrosividade para esta técnica de pré-tratamento e os produtos químicos que são envolvidos (BRODEUR et. al., 2011).

Quando comparado ao pré-tratamento a vapor, este apresenta custos de energia mais elevados, devido às altas pressões e à necessidade de uma grande quantidade de água fornecida ao sistema (BRODEUR et. al., 2011).

5 CONCLUSÃO

Um pré-tratamento para ser eficaz precisa disponibilizar grandes quantidades de açúcares fermentáveis, evitar as perdas e a degradação dos carboidratos, evitar também a formação de subprodutos inibidores para os processos de hidrólise e fermentação, além de ser viável economicamente.

Nesse contexto, os pré-tratamentos físico-químicos se mostram um alternativa promissora para a produção de etanol de segunda geração, pois são muito eficientes no que se refere à solubilização e remoção de estruturas recalcitrantes da celulose, além de produzir baixas quantidades de inibidores das etapas de hidrólise e fermentação.

Desta forma, é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de viabilizar a construção de unidades industriais de processamento do material lignocelulósico, proveniente da cana-de-açúcar na produção de etanol de segunda geração. Em razão das limitações geradas com a produção destes combustíveis em larga escala, os processos ainda não atingiram padronização mínima para a construção de usinas. Nesse contexto, pesquisadores de todo o mundo buscam desenvolver novas tecnologias capazes de melhorar a eficiência na conversão da biomassa em combustível.

REFERÊNCIAS

- BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.** Energy Conversion And Mangement, Trabzon, p.858-875, 2010.
- BARRETO, G. C. **Levantamento das Tecnologias para Produção de Etanol de Segunda Geração: O Potencial do Brasil.** 71 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Salvador, Salvador, 2009.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Matriz Energetica Nacional 2030.** 2007.<http://www.mme.gov.br/spe/galerias/arquivos/Publicacoes/matriz_energetica_nacional_2030/MatrizEnergeticaNacional2030.pdf. Acesso em 20 ago 2013.
- BRODEUR, G. et al. **Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review.** Enzyme Research, Tallahassee, p.1-17, 2011.
- BUCKERIDGE, M. S, SANTOS W.D, SOUZA, A.P ; **As Rotas para o Etanol Celulósico no Brasil.** Departamento de Botânica – IBUSP, Cidade Universitária - Butantã ,São Paulo, 2007.
- CARDONA, C.A, QUINTERO, J. A.; PAZ, L.C. **Production of bioethanol from the sugar cane bagasse: Status and Perspectives.** Bioresource Technology, Manizales, p.4754-4760, 2010.
- CASTRO, A. M. **Production, properties and application of cellulases in the hydrolysis of agroindustrial residues.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 1, p.182, 2010.
- ERENO. S., CÉSAR, E. **Álcool de celulose.** Revista FAPESP, 133,p9. 29-31, 2007.
- FERREIRA, L. C. C. **Caracterização do potencial energético entre a produção de etanol celulósico e a cogeração a partir do bagaço de cana.** 68 f. Relatório (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade De Brasília, Brasília, 2012.
- HENDRIKS, A.T.W.M., ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology, Ev Wageningen, p.10-18, 2009.
- OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S. **Hidrólise Enzimática de Biomassa.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 7, p.1549-1558, 2010.
- PÉREZ, J. A. et al. **Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production.** Fuel, Madri, p.3640-3647, 2008.
- PITARELO, A. P. et al. **Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.** Química Nova, Curitiba, p.1-8, 2012.
- RAMOS, L. P. **Aproveitamento Integral de Resíduos Agrícolas e Agroindustriais.** Curitiba, p.1-11, 2000.
- RUBIRA, A. F. et al. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos.** Química Nova, Maringá, n., p.661-671, 2 abr. 2009.

- ROCHA, G.J.M. et al. **Steam Explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production.** Industrial Crops and Products, Campinas, p.274-279, 2012.
- RABELO, S. C. **Avaliação e Otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração** – Campinas, SP, 2010.
- SARKAR, N. et al. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.** Renewable Energy, Índia, p.19-27, 2012.
- SANTOS, A. L. F., KAWASE, FAUSTA K. Y., COELHO, G. V. **Enzymatic Saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide.** The Journal of Supercritical Fluids, Rio de Janeiro, p.277-282, 2011.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Quím. Nova vol.35 no. 5 São Paulo, 2012.
- SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Bioresource Technology, Raleigh, p.1-11, 2002.
- YU, G. et al. **Pretreatment of Rice Straw by a Hot-Compressed Water Process for Enzymatic Hydrolysis.** Biochem Biotechnol, Hiroshima, p.539-551, 2010.
- ZHANG, Y. P., LYND, L.R. **Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems.** Biotechnology and Bioengineering, Hanover, v. 88, n. 7, p.797-824, 2004.