

Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico

Fabírcia Vieira Silva¹

Resumo

A necessidade de um novo padrão energético e a configuração de um arranjo produtivo baseado no uso de biomassa vêm impulsionando uma série de pesquisas e inovações. A possibilidade de produzir etanol de resíduos lignocelulósicos é um grande atrativo para os pesquisadores, pois dificuldades, como a necessidade de aumentar a área plantada para incremento da produção e alto custo de matéria-prima, deixam de existir. Diante disso, o presente trabalho foi guiado por uma pesquisa exploratória cujas ideias e hipóteses apontaram os caminhos atuais mais promissores para a produção de etanol, a partir de lignocelulose. O estudo mostrou que o Brasil tem investido muito em pesquisas para aprimorar as técnicas de produção, mas muitos estudos ainda precisam ser feitos em cada etapa do processo produtivo, para tornar o bioetanol lignocelulósico viável economicamente.

Palavras-chave: Etanol. Resíduos. Lignocelulose.

Abstract

The need for a new energy model and the configuration of a productive arrangement based on the use of biomass have been pushing a lot of researches and innovations. The possibility of producing ethanol from lignocellulosic wastes is a great attraction for researchers, because difficulties, such as the need to expand the planted area to increase production and high cost of raw materials, cease to exist. Therefore, the present study was guided by an exploratory research whose ideas and hypotheses pointed out the most current promising ways to produce ethanol from lignocellulose. The study showed that Brazil has invested heavily in research to improve production techniques, but many studies still need to be made at each stage of the production process to make the lignocellulosic bioethanol viable economically.

Keywords: Ethanol. Residues. Lignocellulose.

¹ Bióloga pela Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil. Especialista em Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável pela Faculdade Internacional de Curitiba (FACINTER), Palmas, TO, Brasil, mestre em Agroenergia e doutoranda em Biotecnologia e Biodiversidade pela Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO. E-mail: fabriciavs@gmail.com
Artigo recebido em 15.12.2011 e aceito em 27.04.2012.

1 Introdução

O acelerado crescimento econômico mundial tem acarretado um rápido aumento na demanda energética e uma preocupação cada vez maior com diminuição da oferta futura de derivados do petróleo e com a degradação ambiental. Esses fatores aliados maximizam a importância da introdução de energia sustentável, a partir de fontes renováveis, na matriz energética mundial.

Essa nova visão aumentou o interesse na conversão de biomassa em etanol e, hoje, esse biocombustível é uma alternativa promissora, estudada mundialmente.

O etanol, ao contrário dos combustíveis fósseis, é uma energia de fonte renovável, produzido através da fermentação de açúcares e é amplamente utilizado como um substituto, parcial ou total, da gasolina (LIN *et al.*, 1998; STEVENSON; WEIMER, 2002).

O Brasil tem investido na produção de biocombustíveis desde as primeiras décadas do século XX e, hoje, é conhecido mundialmente na produção de cana-de-açúcar e etanol (BERNARDO, 2009), sendo o segundo maior produtor de etanol do mundo, com a produção de 28 bilhões de litros anuais (TRENNEPOHL, 2010). No entanto, muito ainda precisa ser feito para aprimorar as cadeias de produção de etanol, visando sempre o aumento de produção e a minimização de impactos negativos ao meio ambiente. Diante disso, surge a possibilidade de aproveitamento de resíduos agrícolas, uma alternativa promissora que alia aumento de produção e diminuição da degradação ambiental.

Os resíduos agroindustriais estão entre as maiores fontes de biomassa no mundo, representando uma geração anual de 40 milhões de toneladas de resíduo lignocelulósico, causando considerável prejuízo às atividades econômicas do setor agroindustrial e ao meio ambiente (CANO; PALET, 2007; MENEZES; DURRANT, 2008).

Segundo a Biotech Brasil (2006), a produção brasileira de álcool pode aumentar 30% com implemento da produção de etanol de segunda geração. Esse processo consiste em utilizar, como fonte de biomassa, resíduos agroindustriais como palhas e bagaços (MACHADO, 2009).

Rossell (2006) afirma que cada tonelada de bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado pode resultar, potencialmente, em 186 litros de etanol, sendo 123 litros obtidos de fermentação de hexoses produzidas e 63 litros da fermentação de pentoses.

Os custos de produção de biomassa no Brasil são os menores do mundo. Isso ressalta a possibilidade de resultados satisfatórios. Além disso, a perspectiva é de que a produção de etanol lignocelulósico aumente em até 50% a produção de álcool e, o mais interessante, sem necessitar expandir o plantio. A viabilidade do etanol de segunda geração está diretamente relacionada com a demanda do mercado e com o desenvolvimento das tecnologias de produção de etanol, a partir da biomassa. (SOARES; ROSSELL, 2007).

As possibilidades atuais de aproveitamento desses resíduos lignocelulósicos para produção do bioetanol justificam a realização do presente trabalho, sendo fato que faz-se necessária uma pesquisa sobre os principais pontos do tema, como: perspectivas, processos produtivos, gargalos, matérias-primas e implicações da implantação. Diante disso, esse artigo de revisão teve como objetivo apresentar um breve histórico das pesquisas e das formas de produção do etanol lignocelulósico, mostrar as principais matérias-primas potenciais e as diferentes rotas tecnológicas, discorrer sobre as principais perspectivas para produção de etanol de segunda geração e abordar as implicações da implantação desse processo produtivo. Sua elaboração foi pautada numa pesquisa exploratória que envolveu revisão de literatura e buscou padrões, ideias e hipóteses que apontassem os caminhos mais promissores

atualmente e as perspectivas para a produção de etanol, a partir de lignocelulose.

2 Fundamentação teórica

A expansão da civilização e os problemas ocasionados por ela vêm impulsionando a ciência e a tecnologia a desenvolverem maneiras de solucionar os grandes entraves mundiais, que são: a necessidade do aumento de geração de energia, maior produção de alimentos e a redução da poluição do meio ambiente. Tudo isso tem estimulado países a investirem cada vez mais na independência energética e no desenvolvimento de formas cada vez menos poluentes, como eólica, solar, nuclear e de biomassa (SZCZODRAK; FIEDUREK, 1996).

Dentre as várias biomassas utilizadas para produção de energia, a lignocelulose tem se mostrado como uma matéria-prima promissora por se tratar de um resíduo de produção abundante e barato (PANDEY; SOCCOL; SOCCOL, 2000). Além disso, ela é o composto orgânico mais abundante da Terra (KANSOH; ESSAM; ZEINAT, 1999). A utilização integral desse resíduo mostra-se como uma alternativa para aumentar a produção de etanol combustível, menos poluente que os combustíveis fósseis, sem a necessidade de aumentar a área plantada de cana (MACHADO, 2009).

2.1 Histórico dos processos de produção de etanol lignocelulósico

Segundo Boullanger (1924), a ideia de extrair álcool a partir de madeira, submetendo-a a hidrólise e fermentação, é bastante antiga e a primeira nota sobre o assunto foi publicada em 1819.

A partir desse momento, vários pesquisadores têm concentrado esforços na produção de etanol lignocelulósico, realizando diferentes experimentos e introduzindo novas tecnologias ao processo produtivo, constantemente.

Boullanger (1924) afirmou que, em 1894, foi realizado tratamento de serragem com ácidos diluídos em alta pressão e esse processo rendeu 7,5 a 9 litros de álcool a cada 100 kg de madeira seca. Porém, a diluição excessiva dos sucos de sacarina impediu a ampliação do processo para escala industrial. A partir de 1899, introduziu-se a utilização de ácido sulfuroso como um agente de hidrólise. Esse processo foi muito utilizado em escala industrial, mas depois abandonado pela dificuldade de extração do ácido sulfuroso e por causar corrosão dos equipamentos. Em 1910, implantou-se em larga escala, na América do Norte, a produção de álcool a partir de serragem, através da qual a serragem de pinus é colocada em digestores rotatórios de aço, juntamente com ácido sulfúrico diluído e aquecida com injeção direta de vapor. O rendimento industrial, em condições normais, pôde atingir 7,3 litros de álcool por 100 kg de madeira seca a 100°C. Na França, a produção de álcool, a partir de serragem, foi estudada e implementada industrialmente antes de 1914. Durante a guerra, a questão da fabricação do álcool de madeira foi novamente retomada em função da necessidade de álcool para defesa nacional. Foi o que ocorreu na Alemanha, que nesse período, produziu álcool de madeira para garantir o abastecimento.

Segundo Silva, Silva Junior e Pinto Junior (2010), na década de 1970, tecnologias que utilizam enzimas para hidrolisar os materiais lignocelulósicos foram desenvolvidas no Japão. Os avanços dessas tecnologias levaram ao desenvolvimento do processo SSF (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*) que realiza simultaneamente a sacarificação e a fermentação.

No final da década de 1970, o Brasil buscou tecnologias para a produção de álcool a partir de celulose. Na ocasião, o país optou por uma tecnologia ofertada pela ex-União Soviética. Deu-se início ao projeto COALBRA que contou com

a instalação de uma usina experimental, com capacidade para 30 mil litros/dia. Essa foi implantada em Uberlândia, a qual utilizava como matéria-prima a floresta de eucalipto existente no triângulo mineiro. Porém, o processo não foi satisfatório devido a dificuldades de transferência de tecnologias, ao tipo de madeira utilizada e a problemas no processo fermentativo (LIMA; MARCONDES, 2002; SCHLITTLER; PEREIRA-JUNIOR, 2008).

Nesse período, o Ministério da Indústria e Comércio criou um grupo de trabalho junto ao Instituto Nacional de Tecnologia e, concomitantemente, foi criada, na cidade de Lorena, uma unidade piloto de hidrólise ácida. Destacou-se a utilização do processo Madison, que hidrolisa a madeira num sistema contínuo por percolação de ácido sulfúrico diluído. Mais uma vez, o processo não se mostrou viável economicamente (SCHLITTLER; PEREIRA-JUNIOR, 2008).

A instituição pioneira no investimento em processos para produção de bioetanol celulósico foi a Dedini Indústria de Base, em São Paulo, que desenvolveu na década de 80 um processo, através do qual, o bagaço de cana é totalmente hidrolisado por ácidos concentrados e, em seguida, fermentado. No entanto, a fermentação de pentoses não se completava, o que reduzia o potencial de produtividade (SCHLITTLER; PEREIRA-JUNIOR, 2008).

Nos últimos anos, empresas brasileiras e norte-americanas, cujos países são os maiores consumidores e produtores de combustíveis renováveis do mundo, são as que mais investem em pesquisa com etanol de segunda geração. Hoje, os Estados Unidos têm algumas plantas para a produção do etanol celulósico em escala pré-industrial. Brevemente, o Brasil também terá um ou mais empreendimentos desse tipo. No Brasil, uma pequena unidade de demonstração para produção de etanol de segunda geração já está em funcionamento na cidade de Piracicaba (SP). A planta, cuja capacidade de fabricação diária chega a

mil litros de etanol celulósico, é resultado do acordo firmado entre a Novozymes, empresa dinamarquesa, e o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2010).

2.2 Matéria-prima lignocelulósica

Resíduos agrícolas como bagaço e palha de cana-de-açúcar, cascas, gramíneas e resíduos florestais, que são tradicionalmente queimados ou descartados, podem ser matérias-primas para obtenção de bioetanol (JARDINE; PERES, 2009).

A matéria-prima lignocelulósica é compreendida, majoritariamente, pelos resíduos agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras de angiospermas e gimnospermas. Os materiais agroindustriais destacam-se pelo caráter de resíduo, por apresentarem maior valor agregado e por possuírem elevada produção no Brasil (CASTRO, 2006). Por isso, diversos processos estão sendo desenvolvidos para utilização desses materiais, uma vez que o acúmulo desses resíduos de biomassa aumenta a cada ano, causando deterioração do meio ambiente e perda de recursos. Esse aumento é uma contribuição significativa para o problema da reciclagem e conservação da biomassa. Esses materiais estão sendo transformados em compostos químicos e produtos com alto valor agregado como álcool, enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos, etc. A utilização destes resíduos agroindustriais em bioprocessos é uma alternativa racional para produção de substratos e uma ajuda para solucionar o problema da poluição ambiental (PANDEY; SOCCOL; SOCCOL, 2000).

A lignocelulose, composto orgânico mais abundante da biosfera, abrange aproximadamente 50% da biomassa do mundo, com uma produção anual estimada entre 10 e 50 bilhões de toneladas. Essa produção é referente a atividades como agricultura, florestas, frutas, vegetais, etc. Os resíduos lignocelulósicos são uma grande alternativa para a geração de energia,

devido a sua grande disponibilidade na natureza. Atualmente, os maiores usos da lignocelulose concentram-se nas polpas e indústrias de papéis, proteína para ração, em meios tecnológicos de alimentação, além de poderem gerar energia através da produção de etanol (BALLESTEROS, 2001).

Dos componentes do material lignocelulósico, destaca-se a celulose que é o principal componente da parede celular dos vegetais. É um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de açúcar (homopolímero), ou seja, unidades de glicose unidas por ligações β (1-4), que podem ser hidrolisadas e fermentadas por métodos simples e usuais para produção de etanol (SCATENA; SCREMINE-DIAS, 2006).

Entretanto, disponibilizar os açúcares fermentescíveis para produção de etanol celulósico, envolve a hidrólise das fibras de celulose e hemicelulose e ainda uma quebra da lignina que envolve essas fibras. Isso torna tal processo mais oneroso que a produção de etanol de primeira geração, pois essa conversão em açúcares só é possível através de processos térmicos, químicos, ou enzimáticos (LASER *et al.*, 2002).

A proporção entre celulose, hemicelulose e lignina, presente no material lignocelulolítico, difere de acordo com o material em questão. Os custos da produção do bioetanol encontram-se diretamente relacionados à matéria-prima lignocelulósica utilizada, pois a composição bioquímica da biomassa desempenha um importante papel no rendimento desse processo.

De acordo com o Departamento de Energia dos EUA, o bagaço de cana-de-açúcar proveniente da *Saccharum officinarum*, a mais utilizada no Brasil, possui 23% de lignina total, 23% de hemicelulose e 38,6% de celulose, o que origina 38,6% de glucanas, 20,4% de xilanas e 1,7% de arabinanas (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2007).

A análise de 50 amostras de bagaço de cana-de-açúcar provenientes de diversos locais foi realizada por Rocha (2009) que obteve: 43,8% de celulose, 25,8% de hemicelulose e 22,1% de lignina total.

Segundo Castro (2006), a palha de cana contém 36% de celulose, 21% de hemicelulose e 18% de lignina, enquanto a palha de arroz apresenta 33% de celulose, 26% de hemicelulose e 7% de lignina. Já a palha e o sabugo de milho, matérias-primas muito utilizadas na América do Norte, apresentam 36% de celulose, 36% de hemicelulose e 29% e 0% de lignina, respectivamente.

2.3 Celulose

A celulose, o principal componente da lignocelulose e polímero de carboidratos mais abundante do planeta (GUO *et al.*, 2008), é um polímero estrutural linear composto exclusivamente por monômeros de D-glicose ligados por pontes glicosídicas β ,1-4 (LYND, 1996).

Devido às ligações β -1,4, a celulose é altamente cristalina e compacta, e tal conformação estrutural, assim como sua estreita associação com a lignina, hemicelulose, amido, proteínas e minerais, tornam a celulose altamente resistente à hidrólise e ao ataque biológico (ARISTIDOU; PENTTILA, 2000; ZALDIVAR; NIELSEN; OLSSON, 2001; PEREZ *et al.*, 2002; GRAY; ZHAO; EMPTAGE, 2006; CADETE, 2009).

2.4 Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo grande componente da lignocelulose e o segundo polissacarídeo natural mais abundante no mundo. É um heteropolímero complexo e altamente ramificado que está presente na parede celular e na lamela média das células vegetais (COLLINS; GERDAY; FELLER, 2005). O termo hemicelulose abrange uma gama de polissacarídeos não celulósicos, compostos em variadas proporções por unidades monossacarídicas, como D-xilose, D-manose, D-glicose, L-arabinose, D-galactose, ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico (CADETE, 2009).

Devido à natureza amorfa e ramificada desse polímero, ao contrário da

celulose, a hemicelulose é facilmente hidrolisada aos seus monossacarídeos constituintes (ARISTIDOU; PENTTILA, 2000; EBRINGEROVA; HEINZE, 2000; ZALDIVAR; NIELSEN; OLSSON, 2001; PEREZ *et al.*, 2002, SHALLOM; SHOHAM, 2003; HAMELINCK; VAN HOOIJDONK; FAAIJ, 2005).

2.5 Lignina

A lignina, que constitui 20-30% do peso seco da biomassa, é um polímero aromático que contém resíduos fenólicos (HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 1991; INGRAM *et al.*, 1999; ZALDIVAR; NIELSEN; OLSSON, 2001; PEREZ *et al.*, 2002). Apesar da fração de lignina não contribuir como fonte de carbono fermentável, ela é relevante como fonte potencial de inibidores microbianos. Além disso, a lignina pode estar covalentemente ligada à hemicelulose via ligações éster, o que confere à estrutura da parede celular vegetal uma maior solidez e resistência (GRAY; ZHAO; EMPTAGE, 2006; CADETE, 2009).

2.6 Hidrólise do material lignocelulósico

2.6.1 Pré-tratamento

Para tornar a hidrólise de resíduos lignocelulósicos mais eficiente, é necessário que os substratos sejam pré-tratados, a fim de aumentar a susceptibilidade de ataque das enzimas aos polissacarídeos (MOSIER *et al.*, 2005; KUO; LEE, 2009; LI *et al.*, 2009).

Os métodos de pré-tratamento podem ser classificados em quatro categorias: físico, químico, biológico e combinado. Os pré-tratamentos químicos têm recebido mais atenção porque os pré-tratamentos físicos são relativamente ineficientes. Os combinados raramente melhoram a digestibilidade, quando comparados com tratamentos simples, (RABELO; MACIEL FILHO; COSTA, 2009) e a deslignificação extensiva requer condi-

ções extremas (TU; CHANDRA; SADDLER, 2007).

Um pré-tratamento ideal é aquele que produz fibras reativas, preserva a utilidade da fração hemicelulósica e não libera compostos que inibam significativamente a fermentação (LYND, 1996).

O pré-tratamento é um dos passos mais caros no processo de conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis, uma vez que requer o uso de vapor e produtos químicos, além da necessidade de reatores resistentes à corrosão (LASER *et al.*, 2002).

A deslignificação ou pré-tratamento enzimático é realizado naturalmente pelos fungos de podridão branca. Esses fungos, especialmente os basidiomicetos, produzem enzimas oxidativas, como as lacases e peroxidases, que geram radicais capazes de clivar ligações covalentes da lignina, relaxando sua estrutura (TABKA *et al.*, 2006).

Nas últimas décadas, vários pré-tratamentos termoquímicos têm se mostrado promissores para uma variedade de matérias-primas (MOSIER *et al.*, 2005; YANG; WYMAN, 2008). Normalmente, pré-tratamentos com ácido diluído, explosão a vapor catalisada por ácido e auto-hidrólise removem a maior parte da hemicelulose e uma pequena porção de lignina, porém podem gerar compostos como furfural e hidroximetilfurfural, que podem prejudicar a hidrólise enzimática ou a fermentação para a obtenção de etanol (PERSSON *et al.*, 2009; RANJAN *et al.*, 2009). Pré-tratamentos com pH próximo ao neutro, como apenas água quente, removem grande parte da hemicelulose, mas deixam a maior parte da lignina intacta (MOSIER *et al.*, 2005; YANG; WYMAN, 2008). Em contrapartida, pré-tratamentos com pH elevado removem uma grande fração de lignina e parte das hemiceluloses (KUMAR *et al.*, 2009). Por exemplo, o tratamento com hidróxido de cálcio possui uma baixa formação de inibidores da fermentação, aumenta o pH e fornece uma alternativa de baixo custo para solubilização da lignina (RABELO; MACIEL FILHO; COSTA, 2009).

Vários pré-tratamentos têm sido propostos para o bagaço de cana-de-açúcar, visando melhorar a acessibilidade das enzimas à celulose (LAVARACK; GRIFFIN; RODMAN, 2002; NEUREITER *et al.*, 2002; MARTÍN; KLINKE; THOMSEN, 2007; LEE; CHUNG; DAY, 2009; RABELO; MACIEL FILHO; COSTA, 2008, 2009).

Pietrobon (2008) realizou a hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar, pré-tratado por ácido e por álcali, utilizando enzimas comerciais. E concluiu que a hidrólise enzimática em bagaço pré-tratado por ácido foi quase duas vezes superior ao pré-tratamento alcalino e seis vezes maior, quando comparado ao bagaço sem pré-tratamento, o que confirma a importância do pré-tratamento do bagaço no processo de hidrólise enzimática.

Martín, Klinke e Thomsen (2007) avaliaram o pré-tratamento com oxidação úmida para melhorar a convertibilidade e a fermentabilidade do bagaço de cana-de-açúcar. Eles puderam verificar que a melhor condição de tratamento, tanto para a recuperação de glicose, quanto para a retirada de lignina, foi a 195°C, durante 15 minutos, quando puderam recuperar 92 % da celulose do bagaço.

Kuo e Lee (2009) avaliaram a eficiência de um pré-tratamento com líquido iônico (N-Oxido-N-metil-morfolina (NMMO) a 130°C/1h). Observaram que a celulose foi resgatada após a precipitação com água, junto aos demais componentes da parede celular, no entanto, em uma forma mais porosa, facilitando, assim, o acesso das enzimas.

2.6.2 Hidrólise ácida

O mais antigo processo de hidrólise é o que utiliza ácido concentrado. Foi muito estudado, mas, desvantagens como a alta formação de inibidores da fermentação, o enorme gasto energético e o alto consumo de ácido e de sulfato

de cálcio para neutralização, foram limitantes para o uso do processo em escala industrial (BRASIL, 1981).

Os ácidos, normalmente utilizados para a obtenção de hidrólise em laboratório, são ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido trifluoroacético. Há vantagens e desvantagens em relação a cada um. Enquanto os ácidos sulfúrico e clorídrico discriminam pouco as ligações glicosídicas de diferentes tipos, atacando celulose e hemicelulose de forma similar, o ácido trifluoroacético quebra preferencialmente as ligações mais fracas, que são as ligações do tipo alfa (α), presentes nas ramificações das hemiceluloses. (ALCÂNTARA *et al.*, 2006)

De acordo com Sivers e Zacchi (1995) e Ye Sun (2002), os ácidos concentrados como H_2SO_4 e HCl têm sido utilizados para tratar materiais lignocelulósicos. Embora eles sejam poderosos agentes de hidrólise da celulose, os ácidos concentrados são tóxicos, corrosivos e perigosos e requerem reatores resistentes à corrosão. Além disso, o ácido concentrado deve ser recuperado, após hidrólise, para tornar o processo economicamente viável.

Já a hidrólise com ácido diluído é rápida e de bom desempenho, porém ela é não seletiva na formação dos produtos (FAN *et al.*, 1987). Normalmente, a hidrólise com ácido diluído usa H_2SO_4 ou HCl a uma temperatura entre 120°C e 200°C (GRETHLEIN; CONVERSE, 1991; TORGET; HSU, 1994). A produção de etanol, obtida pela hidrólise com ácido diluído e fermentação, é apenas 50-60% dos valores teóricos (WYMAN, 1994).

O processo com ácido diluído utiliza altas temperaturas e pressões, com tempos de reação de segundos a minutos, o que facilita o uso de processos contínuos. Já os processos com ácido concentrado são conduzidos em condições mais brandas de temperatura, mas com tempos de reação mais longos (GRAF; KOEHLER, 2000; JARDINE; PERES, 2009).

Hoje, a hidrólise com ácido diluído encontra-se num estágio mais

avançado do que as demais opções, porém com baixo rendimento (50-70%). Já a hidrólise, com ácido concentrado, apresenta rendimentos pouco maiores, mas a necessidade de recuperação do ácido e o uso de equipamentos resistentes à corrosão comprometem o desempenho econômico do processo (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2008; JARDINE; PERES, 2009).

2.6.3 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática é o processo mais promissor (WOOD; GARCIA-CAMPAYO, 1990; YE SUN, 2002; TU; CHANDRA; SADDLER, 2007) e conta com ação de enzimas celulolíticas (celulases). A celulase é composta de endo- β -1,4-glucohidrolase, exo- β -1,4-glucocelobiohidrolase e β -glicosidase (PARISI, 1989). A celulase quebra a celulose e a celobiose, a qual é, subsequentemente, transformada em glicose pela β -glucosidase (PHILIPPIDIS; SMITH; WYMAN, 1993). Nela, há maior produção de monossacarídeos do que na hidrólise ácida, porque a celulase catalisa somente as reações de hidrólise e não reações de degradação de açúcares (PARISI, 1989).

Esse tipo de hidrólise da celulose representa uma alternativa importante para a produção de etanol, usando resíduos agroindustriais, por se tratar de um processo limpo e específico (MARTÍN; KLINKE; THOMSEN, 2007; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; RABELO; MACIEL FILHO; COSTA, 2009; ZHAO; LU; WANG, 2009). Essa é considerada de grande potencialidade, uma vez que proporciona maiores rendimentos, é realizada sob pressão ambiente e temperaturas moderadas (50-60°C), não forma subprodutos indesejáveis e ainda possibilita a utilização de técnicas avançadas de biotecnologia para sua otimização (RODRIGUES, 2009). No entanto, ainda enfrenta vários gargalos tecnológicos. O principal deles é o elevado custo das enzimas utilizadas no processo (RODRIGUES, 2009).

Uma das possibilidades na degradação de materiais lignocelulolíticos é a hidrólise enzimática, usando micro-organismos que produzam enzimas específicas que hidrolisem a celulose, como a avicelase, carboximetilcelulase e β -glicosidase (Celulases), enzimas que atuam sobre a porção celulósica, as xilanases, mananases, glucanases e galactanases (hemicelulases) que atuam sobre a porção hemicelulósica e as enzimas oxidativas, como a lignina peroxidase, manganês peroxidase e lacase, definidas como fenoloxidasas, que atuam sobre a lignina (WOOD; GARCIA-CAMPAYO, 1990; TUOR; WINTERHALTER; FIECHTER, 1995).

Os fungos são os principais microrganismos utilizados pela indústria na produção de enzimas (MENEZES, 1997) e os principais celulolíticos produtores de celulases e xilanases incluem: *Trichoderma reesei* (também denominado *Trichoderma viride*), *Trichoderma koningii*, *Trichoderma lignorum*, *Sporotrichum pulverulentum* (também denominado *Chrysosporium lignorum*), *Penicillium funiculosum*, *Penicillium iriensis*, *Aspergillus sp*, *Schizophyllum sp*, *Chaetomium sp* (BISARIA; GHOSE, 1981) e *Humicola sp* (SILVA; YIM; PARK, 1994). Algumas leveduras como as do gênero *Trichosporium sp* também são produtoras de xilanases e celulases, assim como diversas espécies de *Aspergillus* produzem altos níveis de β -glicosidase (STEVENS; PAYNE, 1977).

2.7 Fermentação do hidrolisado

O processo de obtenção de bioetanol, a partir da biomassa, encontra vários entraves. Um deles é a fermentação eficiente dos açúcares derivados da biomassa em etanol (SLININGER *et al.*, 2006; CADETE, 2009). Esses açúcares, provenientes de hidrolisados lignocelulolíticos, compõem uma mistura de hexoses e pentoses (GRAY; ZHAO; EMPTAGE, 2006; CADETE, 2009) e a conversão sustentável e economicamente eficiente da biomassa

a etanol implica a utilização de linhagens microbianas capazes de fermentar, não somente glicose, mas todos os açúcares presentes em hidrolisados lignocelulósicos, tais como: D-xilose, L-arabinose, D-celobiose, galactose e manose, com alto rendimento e produtividade em etanol (VAN MARIS *et al.*, 2006; HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2007; BETTIGA; HAHN-HÄGERDAL; GORWA-GRAUSLUND, 2008; FUKUDA; KONDO; TAMALAMPUDIA, 2009; CADETE, 2009).

Outro obstáculo na fermentação do material lignocelulósico hidrolisado é causado pelo próprio processo antecedente a ela, o processo de pré-tratamento, sem o qual a hidrólise torna-se inviável. Esse processo acarreta a formação de uma série de compostos secundários que inibem a atividade dos microrganismos fermentadores (JARDINE; PERES, 2009). A geração desses compostos inibitórios implica a necessidade de posterior destoxificação. Esse método pode ser físico (diluição, vaporização ou extração), químico (utilização de compostos que reajam com os subprodutos) ou processo de destoxificação biológica (utilização de enzimas capazes de interagir com esses compostos inibitórios, melhorando a fermentabilidade) (SCHLITTLER; PEREIRA-JUNIOR, 2008).

A fermentação também pode ocorrer de forma conjunta à hidrólise, o que se chama de sacarificação e fermentação simultâneas (SSF), onde os dois processos citados ocorrem na mesma etapa. Nesse caso, é preciso que a hidrólise seja enzimática para evitar a formação de inibidores e possibilitar um sinergismo entre as atividades enzimáticas e do microrganismo produtor (SCHLITTLER; PEREIRA-JUNIOR, 2008).

2.8 Perspectivas para a produção de etanol lignocelulósico

As perspectivas para o uso de lignocelulose no Brasil, para a produção de bioetanol, são positivas e relevantes, pois se trata da maior fonte pronta e biológica-

mente protegida de energia da natureza e, além disso, a extensão territorial e clima brasileiro oferecem condições para exploração de uma série de matérias-primas (SILVA, 2008).

O Brasil possui centros de pesquisa com tradição em melhoramento genético de plantas e nos mais variados aspectos que envolvem sistemas de produção agrícola. Possui estruturas para a produção de etanol de primeira geração consistentemente instaladas que, se acopladas a novas tecnologias, possibilitarão a produção do etanol de segunda geração (SILVA, 2008).

De acordo com Ereno (2007), há um estudo em andamento do Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (Nipe) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) que aponta um aumento de etanol combustível, dos atuais 15 a 20 bilhões de litros por ano produzidos atualmente, para 200 bilhões de litros em 20 anos. Tudo isso ocorrendo de forma sustentável e sem avançar sobre as florestas e culturas alimentares.

Em 2002, o mercado mundial do combustível derivado do petróleo foi de cerca de 1,17 trilhões de litros. Se o Brasil produzir 150 bilhões de litros de etanol, poderá suprir a demanda de 10% desse mercado. Além de substituir parte do petróleo, o etanol tem a seu favor o fato de que não contribui para o efeito estufa, porque o dióxido de carbono, principal gás desse fenômeno, liberado pela combustão do álcool em um ano, é reabsorvido pelas plantas na safra seguinte (ERENO, 2007).

A expectativa brasileira, segundo Ereno (2007), é que a produção do etanol celulósico reduza a dependência por fontes não renováveis de energia, crie independência da única e atual fonte renovável de combustível líquido (sacarose) não lignocelulósica, expanda o período de produção industrial do etanol, que o uso dessa matéria-prima tenha um impacto positivo sobre o crescimento econômico (uma vez que, essa, em sua maioria, representa a parte não comestível da planta, sendo fonte de

energia limpa, barata e confiável) que reflita na segurança nacional no que se refere ao abastecimento energético e que reflita positivamente no meio ambiente por esse processo inserido no ciclo do carbono.

Apesar dos Estados Unidos liderarem as pesquisas com etanol de celulose, usando resíduos de milho e inclusive, a principal fonte de biomassa brasileira, o bagaço de cana, o Brasil tem investido fortemente a fim de destacar-se também na tecnologia de obtenção de etanol de segunda geração. Segundo Castro (2007), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a Dedini Indústria de Base assinaram convênio com o objetivo de financiar projetos de pesquisa tecnológica voltados a processos industriais para a fabricação de etanol de cana-de-açúcar. Esse acordo tem aporte financeiro de R\$ 100 milhões e um dos focos desse projeto é desenvolver métodos de produção de etanol, a partir de celulose.

A tecnologia DHR (Dedini Hidrólise Rápida), de uma empresa privada, para a produção de etanol celulósico, consumiu mais de R\$ 50 milhões em pesquisas. A perspectiva é dobrar a produção de álcool se todo o bagaço for destinado a esse tipo de produção (NASCIMENTO, 2007).

A perspectiva dos EUA é tornar o etanol celulósico competitivo já em 2012. Além disso, a expectativa dos norte-americanos é de que, até 2030, a conversão anual seja de 1,3 bilhões de toneladas de biomassa seca em 227 bilhões de litros de etanol, o que corresponde a 30% do seu consumo anual de combustíveis (CARVALHO, 2007).

3 Conclusão

O desenvolvimento da produção comercial do bioetanol lignocelulósico é uma eficiente alternativa para o aumento de produção de energia e isso pode ocorrer sem necessidade de expansão de terras agricultáveis e, no caso do Brasil, sem a necessidade de novas instalações

para produção, podendo ser acoplado ao processo de produção de etanol de primeira geração. No entanto, isso exigirá o domínio pleno de tecnologias ainda não completamente desenvolvidas. Atualmente, a transformação de materiais lignocelulósicos em etanol ainda é complexa, com baixo rendimento na conversão da matéria-prima, balanço energético negativo e custo de produção elevado.

O Brasil tem investido muito em pesquisas para aprimorar as técnicas de produção, mas muitos estudos ainda precisam ser feitos em cada etapa do processo produtivo para que o bioetanol lignocelulósico torne-se realidade viável economicamente.

Contudo, faz-se necessária a realização de trabalhos para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes, em todas as etapas do processo de produção, desde a obtenção da matéria-prima, pré-tratamentos do material e hidrólise, até a fermentação do hidrolisado obtido.

Referências

ALCÂNTARA, P. H. N. *et al.* Purification of a beta-galactosidase from cotyledons of *Hymenaea courbaril* L. (Leguminosae). Enzyme properties and biological function. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 44, p. 619-627, 2006.

ARISTIDOU, A.; PENTTILA, M. Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 11, n. 2, p.187-198, Apr. 2000.

BALLESTEROS, M. Estado del desarrollo tecnológico del aprovechamiento de biomasa: biocombustibles para el sector del transporte. **Energía**, v.161, p. 29-34, 2001.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Bioetanol de cana-de-açúcar:**

energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, 2008. p. 316.

BERNARDO, N. O. **Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BETTIGA, M.; HAHN-HÄGERDAL, B.; GORWA-GRAUSLUND, M. F. Comparing the xylose reductase/xylitol dehydrogenase and xylose isomerase pathways in arabinose and xylose fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains. **Biotechnol Biofuels**, v. 1, p. 0-8, 2008.

BIOTECH BRASIL. **Biotecnologia pode impulsionar a produção de álcool no Brasil**. 2006. Disponível em: <<http://www.biotechbrasil.bio.br/2006/08/10/a-biotecnologia-pode-impulsionar-a-producao-de-alcool-no-brasil/>>. Acesso em: 18 mar. 2011.

BISARIA, V. S.; GHOSE, T. K. Biodegradation of cellulosic materials - substrates, microorganisms, enzymes and products. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 3, ed. 2, p. 90-104, 1981.

BOULLANGER, E. **Distillerie agricole et industrielle**. Tradução - F. Marc de Piolenc. Paris: J. P. Baillièrre et Fils, 1924. Disponível em: <http://www.green-trust.org/2000/biofuel/wood_alc.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2011.

BRASIL. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Estado-da-arte da produção de etanol a partir da madeira**. Coletânea/Tecnologia da produção de etanol a partir de materiais celulósicos. Brasília:UFF, 1981. v. 1.

CADETE, R.M. **Isolamento e caracterização de leveduras fermentadoras de D-xilose,**

L-arabinose ou D-celobiose e produtoras de celulasas e xilanasas associadas à madeira em decomposição. 2009. Dissertação (Mestrado em Microbiologia), Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Biológicas. Belo Horizonte, MG, 2009.

CANO, A.; PALET, C. Xylooligosaccharide recovery from agricultural biomass waste treatment with enzymatic polymeric membranes and characterization of products with MALDI-TOFMS. **Journal of Membrane Science**, v. 291, p. 96-105, 2007.

CARVALHO, H. M. Impactos econômicos, sociais e ambientais devido à expansão da oferta do etanol no Brasil. **Land Research Action Network**. Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://www.landaction.org/spip/spip.php?article190>>. Acesso em: 31 mar. 2011.

CASTRO, A. M. **Produção e propriedades de celulasas de fungos filamentosos, obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Rio de Janeiro, 2006.

CASTRO, F. Etanol de celulose. **Revista Pesquisa FAPESP**. Agência FAPESP, São Paulo, n. 138, 2007. Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/site_teste/extras/imprimir.php?id=3307&bid=1>. Acesso em: 30 mar. 2011.

COLLINS, T.; GERDAY, C.; FELLER, G. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 29, n. 1, p. 3-23, Jan. 2005. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1016/j.femsre.2004.06.005/pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2011.

- EBRINGEROVA, A.; HEINZE, T. Xylan and xylan derivatives - biopolymers with valuable properties: naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 9, p. 542-556, Jun. 2000.
- ERENO, D. Álcool de celulose: bagaço e palha de cana são cotados para aumentar a produção de etanol. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 133, mar. 2007. Disponível em: <<http://revistapesquisa2.fapesp.br/extras/imprimir.php?id=3169&bid=1>>. Acesso em: 15 mar. 2011.
- FAN, L. T.; GHARPURAY, M. M.; LEE, Y. H. Cellulose hydrolysis biotechnology monographs. **Springer**, Berlin, p. 57, 1987.
- FUKUDA, H.; KONDOB, A.; TAMALAMPUDIA, S. Bioenergy: sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole-cell biocatalysts. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 2-12, Apr. 2009.
- GRAF, A.; KOEHLER, T. **Evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulose-based feedstocks**. Salem: Oregon Office of Energy, 2000.
- GRAY, K. A.; ZHAO, L.; EMPTAGE, M. Bioethanol. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 10, iss. 2, p. 141-146, Apr. 2006.
- GRETHLEIN, H. E.; CONVERSE, A. O. Common aspects of acid prehydrolysis and steam explosion for pretreating wood. **Bioresource Technology**, v. 36, n. 1, p. 77-82, 1991.
- GUO, R. *et al.* Molecular cloning and characterization of two novel cellulase genes from the mollusk *Ampullaria crosseana*. **Journal of Comparative Physiology B**, v. 178, iss. 2, p. 209-215, Feb. 2008.
- HAHN-HÄGERDAL, B. *et al.* Ethanol fermentation of pentoses in lignocellulose hydrolysates. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.28, n. 29, p. 131-144, 1991.
- _____ *et al.* Towards industrial pentose-fermenting yeast strains. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 74, p. 937-53, 2007.
- HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAALJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005.
- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 10-18, 2009.
- INGRAM, L. O. *et al.* Enteric bacterial catalysts for fuel ethanol production. **Biotechnology Progress**, v. 15, p. 855-866, 1999.
- JARDINE, J. G.; PERES, M. R. **Considerações sobre o bioetanol lignocelulósico para subsidiar a elaboração de conteúdo da Árvore de Conhecimento Agroenergia**. Campinas, SP: Embrapa Informática Agropecuária (Documentos 95), 2009. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/631725/1/doc95.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2011.
- KANSOH, A. L.; ESSAM, S. A.; ZEINAT, A. N. Biodegradation and utilization of bagasse with *Trichoderma reesii*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 273-278, 1999.
- KUMAR, R. *et al.* Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3948-3962, 2009.

- KUO, C. H.; LEE, C. K. Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 41-46, 2009.
- LASER, M. *et al.* Comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugarcane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, v. 81, p. 33-44, 2002.
- LAVARACK, B. P.; GRIFFIN, G. J.; RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 367-380, 2002.
- LEE, Y. J.; CHUNG, C. H.; DAY, D. F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 935-941, 2009.
- LI, Q. *et al.* Improving enzymatic hydrolysis of wheat straw using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3570-3575, 2009.
- LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante: uma estratégia brasileira**. UFPR: Paraná, 2002.
- LIN, W. R. *et al.* Purification and characterization of acetate kinase from *Clostridium thermocellum*. **Tetrahedron Letters**, v. 54 p. 15915-15925, 1998.
- LYND, L. R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 21, p. 403-465, 1996.
- MACHADO, D. S. **Seleção de fungos capazes de hidrolisar bagaço de cana de açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.
- MARTÍN, C.; KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 426-432, 2007.
- MENEZES, C. R.; DURRANT, L. R. Xylooligosaccharides: production, applications and effects on human health. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 2, p.587-592, 2008.
- MENEZES, T. J. B. Os fungos na indústria. **Boletim da SBCTA**, v. 31, n. 2, p. 116-120, 1997.
- MOSIER, N. *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.
- NASCIMENTO, R. Brasil vai produzir álcool de bagaço de cana. **Revista da Nova Bolsa**, São Paulo, 17 jul. 2007.
- NEUREITER, M. *et al.* Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98, n. 100, p. 49-58, 2002.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C.; SOCCOL, V. Biotechnological potential of agro-industrial residues: Sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 2, p. 69, 2000.
- PARISI, F. Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates. **Advances in Biochemical Engineering**, v. 38, p. 53-87, 1989.
- PEREZ, J. *et al.* Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, p. 53-63, 2002.
- PERSSON, T. *et al.* Fractionation of wheat and barley straw to access high-molecular-

- mass hemicelluloses prior to ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3906-3913, 2009.
- PHILIPPIDIS, G. P.; SMITH, T. K.; WYMAN, C. E. Study of the enzymatic hydrolysis of cellulose for production of fuel ethanol by the simultaneous saccharification and fermentation process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 41, p. 846-853, 1993.
- PIETROBON, V. C. **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**. 2008. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- RABELO, S. C.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A. C. A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 144, p. 87-100, 2009.
- _____. Lime pretreatment of sugarcane bagasse for bioethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 153, p. 139-150, 2008.
- RANJAN, R. *et al.* Adsorption of fermentation inhibitors from lignocellulosic biomass hydrolyzates for improved ethanol yield and value-added product recovery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, p. 143-148, 2009.
- ROCHA, G. J. M. Metodologia analítica para bagaço e palha de cana. In: WORKSHOP PROGRAMA BIOETANOL, 2009. **Anais...** Brasília: Bioetanol, 2009. CD-ROM.
- RODRIGUES, M. F. A. Produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço. In: CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Bioenergia: Desafios e Oportunidades de Negócios**, 2009, São Paulo. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/seminbioenergia/filomenarodrigues_2608.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2011.
- ROSSELL, C. **O setor sucroalcooleiro e a produção de etanol: transformações após o Protocolo de Kioto**. Grupo Energia - Projeto Etanol (MCT/NIPE). Unicamp, 2006. Disponível em: <www.coriunicamp.br/BrasilJapao3/Palestras/carlos_rossell.ppt>. Acesso em: 07 mar. 2011.
- SCATENA, V. L.; SCREMIN-DIAS, E. Parênquima, colênquima e esclerênquima. In: APPEZATO-DA-GLÓRIA, B.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. (Ed.) **Anatomia Vegetal**. 2. ed. Viçosa: UFV, 2006. p. 109-119.
- SCHLITTLER, L. A. F. S.; PEREIRA-JUNIOR, N. Produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósicos: pré-tratamento e estratégias de processamento. **Revista Diálogos & Ciência**, v. 6, n. 15, set. 2008. Disponível em: <http://dialogos.ftc.br/index.php?option=com_content&task=view&id=137&Itemid=4>. Acesso em: 8 fev. 2011.
- SHALLOM, D.; SHOHAM, Y. Microbial hemicellulases. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 6, p. 219-228, 2003.
- SILVA, G. A. Perspectivas para a produção de etanol lignocelulósico. In: SIMPÓSIO ESTADUAL DE AGROENERGIA, 2008, Porto Alegre. **Palestra...** Porto Alegre, 2008. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/livro/agroenergia_2008/Agroener/palestras/quarta_feira/agroenergiaRS.pdf>. Acesso em: 8 fev. 2011.
- SILVA, M. G. E.; SILVA JUNIOR, J. L.; PINTO JUNIOR, C. R. T. Produção de etanol de segunda geração: uma revisão. **Revista Pensamento Plural**, São João da Boa Vista, SP, 2010.
- SILVA, R.; YIM, D. K.; PARK, Y. K. Application of thermostable xylanases from

- Humicola* sp for pulp improvement. **Journal Fermentation and Bioengineering**, v. 77, p. 109-111, 1994.
- SIVERS, M. V., ZACCHI, G. A. Techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. **Bioresource Technology**, v. 51, p. 43-52, 1995.
- SLININGER, P. J. *et al.* Nitrogen source and mineral optimization enhance D-xylose conversion to ethanol by the yeast *Pichia stipitis* NRRL Y-7124. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 72, p.1285-1296, 2006.
- SOARES, P. A.; ROSSELL, C. E. V. **Conversão de celulose pela tecnologia Organosolv**. São Paulo: NAIPPE - USP, 2007. (Nova Série, v. 3). Disponível em: <http://www.naippe.fm.usp.br/arquivos/livros/Livro_Naippe_Vol3.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2011.
- STEVENS, B. J. H.; PAYNE, J. Cellulase and xylanase production by yeasts of genus *Trichosporon*. **Journal of General Microbiology**, v. 100, p. 381-393, jun. 1977.
- STEVENSON, D. M.; WEIMER, P. J. Isolation and characterization of a *Trichoderma* strain capable of fermenting cellulose to ethanol. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 59, p. 721-726, 2002.
- SZCZODRAK, J.; FIEDUREK, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p. 367-375, 1996.
- TABKA, M. G. *et al.* Enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production by a combined cellulase xylanase and feruloyl esterase treatment. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, p. 897-902, 2006.
- TRENNEPOHL, Terence. Mundo depende do petróleo, extraído de 20 países enquanto o etanol tem mais de 100 países aptos a produzi-lo. **Valor Econômico**, 30 jul. 2010.
- Disponível em: <<http://www.brasil-agro.com.br/index.php?noticias/detalhes/14/29463>>. Acesso em: 08 fev. 2011.
- TORGET, R.; HSU, T. A. Two-temperature dilute acid prehydrolysis of hardwood xylan using a percolation process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 45/46, p. 5-23, 1994.
- TU, M.; CHANDRA, R. P.; SADDLER, J. N. Evaluating the distribution of cellulases and the recycling of free cellulases during the hydrolysis of lignocellulosic substrates. **Biotechnology Progress**, v. 23, p. 398-406, 2007.
- TUOR, U.; WINTERHALTER, K.; FIECHTER, A. Enzymes of white-rot-fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 1-17, Jul. 1995.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). **Acordo Petrobrás-Novozymes amplia pesquisas com etanol celulósico no Brasil**. 2010. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode=%7B1220866E-906A-4B3D-B4CC-9F0D4CD4B89D%7D>>. Acesso em: 20 mar. 2011.
- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Energy efficiency and renewable energy: Enzymatic hydrolysis technology background**. USA, 2007. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/technology_background.html>. Acesso em: 15 mar. 2011.
- VAN MARIS, A. J. A. *et al.* Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*: current status. **Anton van Leeuwenh**, v. 90, p. 391-418, 2006.
- WOOD, T. M.; GARCIA-CAMPAYO, V. Enzymology of cellulose degradation.

Biodegradation. **Netherlands**, v. 1, n. 23, p. 147-167, 1990.

WYMAN, C. E. Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 45/46, p. 897-915, 1994.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, p. 26-40, 2008.

YE SUN, J. C. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1-11, 2002.

ZALDIVAR, J.; NIELSEN, J.; OLSSON, L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 56, p. 17-34, 2001.

ZHAO, Y.; LU, W. J.; WANG, H. T. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 411-417, 2009.