



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE CANA-DE-AÇÚCAR,
MANDIOCA E MILHO: UMA COMPARAÇÃO ENERGÉTICA E
TECNOLÓGICA**

Mariana Regina Almas do Carmo

Orientador: Enio Nazaré de Oliveira Júnior

OURO BRANCO
Junho – 2016



PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE CANA-DE-AÇÚCAR, MANDIOCA E MILHO: UMA COMPARAÇÃO ENERGÉTICA E TECNOLÓGICA

Mariana Regina Almas do Carmo

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às
exigências do Curso de Bacharelado em
Engenharia de Bioprocessos da
Universidade Federal de São João del Rei.

Orientador: Enio Nazaré de Oliveira Júnior

OURO BRANCO
Junho - 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS**

**PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE CANA-DE-AÇÚCAR,
MANDIOCA E MILHO: UMA COMPARAÇÃO ENERGÉTICA E
TECNOLÓGICA**

Mariana Regina Almas do Carmo

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Enio Nazaré de Oliveira Júnior – Orientador

Ana Maria de Oliveira– Examinador 1

Marília Magalhães Gonçalves– Examinador 2

Ouro Branco, ____/____/____

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar forças e guiar meus passos para conclusão de cada etapa.

Ao prof. Dr. Enio Nazaré de Oliveira Júnior pelo apoio e orientação para execução do presente trabalho. Estando sempre disposto a ajudar e esclarecer as dúvidas.

À todos os professores do Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos – DQBIO que contribuíram de forma direta ou indireta, para que eu alcançasse meus objetivos.

À meus pais, Márcio e Zélia, por sempre acreditarem em mim. Em especial ao meu pai (*in memorian*). por todo o apoio durante todos os anos, essa conquista é nossa!

À minha irmã Carla, meu namorado Raffael e as amigas queridas pelo amor e incentivo constante.

À amiga de classe Thaís Nara (*in memorian*). por todos os anos vividos, compartilhando nossos sonhos. Sei que você está feliz com a conclusão desta etapa na minha vida.

À amiga Thayane Candida Ribeiro, por todos os ensinamentos e contribuições que fizeram com que a caminhada fosse mais leve.

PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE CANA-DE-AÇÚCAR, MANDIOCA E MILHO: UMA COMPARAÇÃO ENERGÉTICA E TECNOLÓGICA.

RESUMO

A utilização do etanol como biocombustível vem sendo empregada visando a substituição dos combustíveis de origem fóssil, trazendo benefícios ao meio ambiente principalmente pela redução dos gases do efeito estufa. O etanol denominado de primeira geração pode ser produzido a partir de matérias-primas amiláceas como o milho e a mandioca ou a partir de fontes sacaríneas como a cana-de-açúcar. Sendo o etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar o mais produzido no Brasil. Buscando a expansão da produção de etanol e a maior eficiência energética dos processos, surgiu o etanol de segunda geração que é produzido a partir de resíduos celulósicos e agroindustriais como o bagaço da cana, a palha do milho e os resíduos da produção de fécula da mandioca, entre outros. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho consistiu em estudar e comparar os diferentes processos de produção de etanol a partir do milho, da mandioca e da cana-de-açúcar destacando suas particularidades. Para isso, foram identificados os processos envolvidos na produção de etanol para as diferentes matérias-primas, foi realizado o balanço energético, visando identificar a maior produtividade e feita uma comparação entre os diferentes processos. A partir da análise das três fontes utilizadas e seus respectivos resíduos foi possível perceber que a cana-de-açúcar possui as maiores vantagens, pois apresenta maior produtividade por área, cerca de 10.800 litros de etanol, possui o menor custo de produção e é a matéria-prima capaz de mitigar mais os gases do efeito estufa.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tabelas.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1 Produção de etanol a partir da cana-de açúcar	2
3.1.1 Produção de etanol de primeira geração	3
3.1.2 Produção de etanol de segunda geração	5
3.1.2.1- Etapas de produção.....	8
3.1.2.1.1 – Pré-tratamento.....	8
3.1.2.1.1.1 – Pré-tratamento de explosão a vapor	12
3.1.2.1.2 –Hidrólise da biomassa lignocelulósica	13
3.1.2.1.2.1 – Hidrólise enzimática e tecnologia supercrítica	14
3.1.2.1.3 – Detoxicação de caldos hidrolisados.....	16
3.1.2.1.4- Fermentação de caldos hidrolisados.....	18
3.2 Produção de etanol a partir da mandioca.....	18
3.2.1 Amido	19
3.2.1.1 Amilose	20
3.2.1.2 Amilopectina.....	21
3.2.1.3 Outros constituintes do amido.....	21
3.2.1.4 Propriedades do amido	22
3.2.1.4.1 Poder de inchamento.....	22

3.2.1.4.2 Gelatinização e retrogradação.....	22
3.2.2 Utilizações do amido da mandioca	23
3.2.3 Produção de etanol a partir da biomassa da mandioca.....	24
3.2.4 Produção de bioetanol a partir de resíduos da mandioca.....	26
3.3 Produção de etanol a partir do milho.....	27
3.3.1 Produção de etanol a partir da palha e do sabugo do milho.....	30
3.4 Comparações energéticas da produção de etanol para os diferentes substratos.	31
3.4.1 Balanço energético	32
3.5 Comparações por indicadores ambientais e tecnológicos para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, milho e mandioca.	34
4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

Lista de figuras

Figura 1- Estrutura da cana-de-açúcar	2
Figura 2- Fluxograma simplificado do processo de produção de açúcar e etanol a partir da cana.....	4
Figura 3 - Arranjo da parede celular vegetal	6
Figura 4- Representação da estrutura química da celulose.....	6
Figura 5- Representação esquemática básica da hemicelulose	7
Figura 6- Representação esquemática da lignina.....	7
Figura 7 - Origem de cada componente inibitório.	12
Figura 8 – Mecanismo de ação das celulasas	15
Figura 9- Estrutura da amilose.....	20
Figura 10- Estrutura da amilopectina.....	21
Figura 11- Fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da mandioca.....	24
Figura 12 - Estrutura e composição do milho.	28
Figura 13 - Fluxograma simplificado do processo por via seca da produção de etanol.	29

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Efeito dos diferentes pré-tratamentos na biomassa lignocelulósica, vantagens e desvantagens.	10
Tabela 2 - Métodos de detoxificação de hidrolisados de bagaço de cana de açúcar.	17
Tabela 3- Composição centesimal em base seca de mandioca.	19
Tabela 4- Produtividade do etanol proveniente da cana-de-açúcar, milho e mandioca.....	31
Tabela 5 - Gasto energético no setor agrícola para produção de um hectare de cana-de açúcar, milho e mandioca para a produção de etanol.....	33
Tabela 6 - Gasto energético no setor industrial para o processamento de um hectare de cana-de-açúcar, milho e mandioca para a produção de etanol.....	33

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de combustíveis fósseis em todo mundo, sendo consumidos em grande quantidade por diversos setores, gerou uma necessidade de energia mais limpa, como a fornecida pelos biocombustíveis. Os combustíveis fósseis além de possuírem reservas finitas, contribuem significativamente para o aumento dos gases que causam o efeito estufa, gerando grandes impactos ambientais, como o aquecimento global e mudanças climáticas (CGEE, 2008).

Um dos biocombustíveis que despertou grande interesse para a substituição dos combustíveis fósseis foi o bioetanol, classificado como etanol de primeira ou segunda geração. O etanol de primeira geração é produzido a partir de fontes amiláceas ou sacaríneas, como o milho e a cana-de-açúcar. Já o etanol de segunda geração é obtido a partir de biomassas ou resíduos agroindustriais (ALMAS, 2013; CGEE, 2008;).

As fontes utilizadas para a produção do etanol de primeira geração podem ser diversas. As mais usadas são a cana-de-açúcar, milho e beterraba. Diante da variedade de matéria-prima disponível é necessário avaliar alguns fatores que influenciam diretamente na produção, como a facilidade de obtenção da matéria-prima, rendimento do álcool, custo de produção, possibilidade de expansão, sustentabilidade e outros, buscando determinar a viabilidade do processo (ALBARELLI, 2013; ALMAS, 2013).

Já para a produção do etanol de segunda geração, a biomassa utilizada precisa apresentar grandes quantidades de carboidratos como o amido ou a celulose. Entende-se como biomassa, a porção orgânica e biodegradável de origem vegetal ou animal proveniente da agricultura e aquicultura, assim como resíduos industriais e urbanos. O carboidrato presente na biomassa é extraído e sofre uma hidrólise, que pode ser ácida ou enzimática, tornando a matéria-prima susceptível para o processo de fermentação que é realizado pelos micro-organismos, obtendo-se posteriormente, o etanol (ALMAS, 2013).

Com o objetivo de explorar novas fontes de carboidratos para a produção de biocombustíveis e melhorar algumas etapas dos processos já existentes, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas. Atualmente, temos uma grande mobilização científica em torno da produção viável de etanol, principalmente a partir dos resíduos agroindustriais, gerando diversas possibilidades de pesquisas e novas patentes.

Acredita-se que futuramente a produtividade do biocombustível atinja valores muito superiores ao atual sem aumentar a área de plantio das matérias-primas (ALMAS, 2013; CGEE, 2008; DIAS, 2011).

Diante desse contexto, o presente trabalho visou comparar, do ponto de vista tecnológico e econômico a produção de etanol de primeira e segunda geração a partir de fontes já comumente utilizadas: cana-de-açúcar, mandioca e milho e seus respectivos resíduos.

2 OBJETIVO

Estudar e comparar os processos de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, mandioca e milho, destacando suas particularidades. Realizar uma comparação energética e tecnológica dos três tipos de produção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de etanol a partir da cana-de açúcar

A matéria-prima mais utilizada para a produção de etanol no Brasil, a cana-de-açúcar é uma planta semiperene, pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas. A composição básica da planta se dá pela parte aérea, composta pelos colmos, onde se concentra a sacarose, e pelas pontas e folhas que constituem a palha da cana, como mostrado na figura 1 (CGEE, 2008).

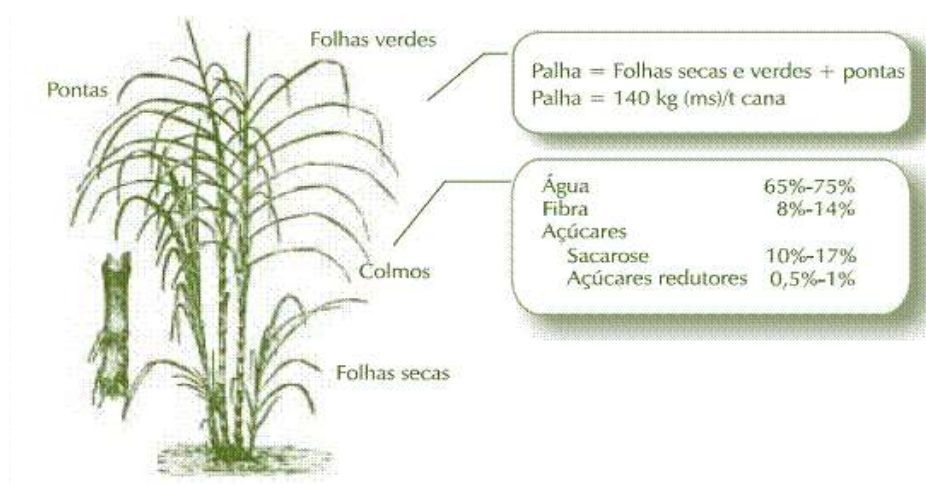


Figura 1- Estrutura e composição da cana-de-açúcar – (CGEE 2008).

O cultivo da cana necessita de um clima ideal, que apresenta duas estações distintas. Uma quente e úmida, para que a germinação, o perfilhamento (formação de brotos) e o desenvolvimento vegetativo aconteçam, e posteriormente um clima frio e seco para proporcionar a maturação e o acúmulo de sacarose nos colmos (CGEE, 2008).

Sendo um dos principais produtos agrícolas do Brasil, a cana-de-açúcar pode gerar etanol pela fermentação do caldo da cana de forma direta, ou da mistura de caldo e melaço, como é mais frequentemente executada no Brasil, resultando no etanol de primeira geração ou através dos resíduos da cana, como o bagaço que dão origem ao etanol de segunda geração. Utilizando-se quase integralmente a matéria-prima (caldo e bagaço) aumenta-se significativamente a oferta do combustível sem exigir um aumento proporcional das áreas de plantio (ANDRADE, 2014; CGEE, 2008).

Quando o etanol é produzido a partir do caldo da cana o processo é mais simples do que quando se utiliza o bagaço, que é constituído de materiais celulósicos. No caldo os açúcares já se encontram disponíveis, prontos para serem fermentados, já no processo envolvendo o bagaço da cana necessita-se de um complexo processo de hidrólise do material celulósico para a obtenção dos açúcares fermentescíveis, que, posteriormente, formarão o etanol de segunda geração (ANDRADE, 2014).

3.1.1 Produção de etanol de primeira geração

O processo de produção do etanol de primeira geração aproveita apenas 1/3 da energia primária proveniente da cana-de-açúcar que se encontra na sacarose. Nesse tipo de processo, os 2/3 de materiais de lignocelulose presentes no bagaço e na palha não são aproveitados na fermentação (SILVA, 2013).

As principais etapas do processo de produção de etanol de primeira geração podem ser vistas na figura 2. A produção é realizada a partir do caldo rico em sacarose, extraído pelas moendas (SILVA, 2013; CGEE, 2008).

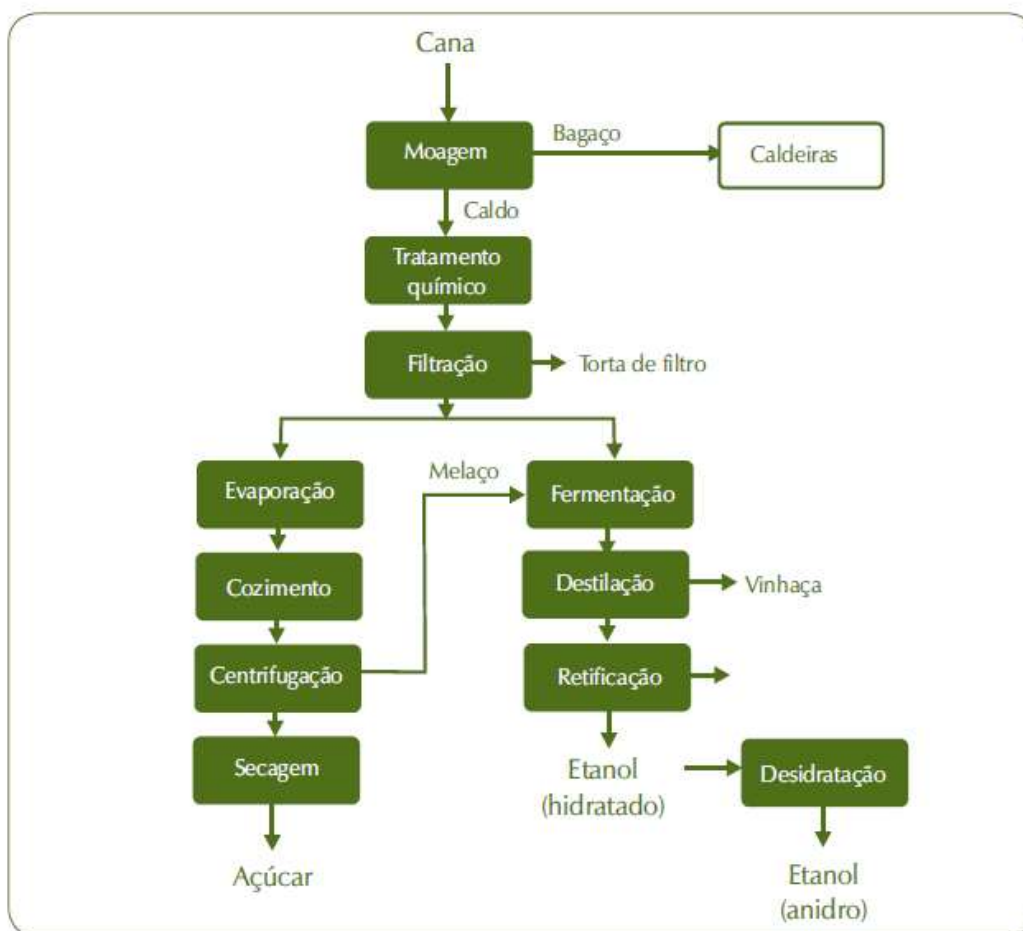


Figura 2- Fluxograma simplificado do processo de produção de açúcar e etanol a partir da cana (CGEE, 2008).

Ao chegar à usina, a cana colhida no campo, passa por um processo de limpeza, que pode ser realizada a seco ou utilizando água. A cana segue para a moenda (na maioria das usinas) para a obtenção do caldo que seguirá para tratamento adequado antes da fermentação. O bagaço proveniente da cana utilizada é usado em um sistema de cogeração de energia nas caldeiras que consiste na produção simultânea de geração elétrica e térmica (SILVA, 2013; ALBARELLI, 2013).

O caldo é tratado com agentes químicos que visam a coagulação da matéria coloidal, a precipitação de algumas impurezas e a correção do pH, e em seguida, é tratado por filtração, a fim de remover as impurezas mais grosseiras. Tudo isso para que haja o menor número possível de interferentes no processo fermentativo (ANDRADE, 2014).

Após o devido tratamento, o caldo pode ser fermentado através dos fungos da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, por exemplo, processo que dura de oito a doze

horas. Essa etapa gera um vinho (mosto fermentado) com concentração de 7% a 10% de álcool, o qual é centrifugado, a fim de se recuperar as leveduras utilizadas. O vinho é conduzido para as colunas de destilação. Na destilação o etanol é recuperado na forma hidratada, com 96° GL (porcentagem em volume), que corresponde a cerca de 6% de água em peso. O álcool hidratado pode ser estocado como produto final, ou levado a coluna de desidratação, obtendo-se o etanol anidro (ALBARELLI, 2013; ANDRADE, 2014; CGEE 2008).

3.1.2 Produção de etanol de segunda geração

O etanol de segunda geração pode ser desenvolvido utilizando-se uma diversa gama de biomassa. No caso do uso dos resíduos da cana-de-açúcar, pode-se utilizar o bagaço da cana ou a palha (SEABRA, 2008).

A produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço de cana, também chamado de etanol lignocelulósico, geralmente é realizada em cinco etapas principais: pré-tratamento da biomassa, hidrólise da celulose, fermentação, separação do etanol e tratamento de efluentes (ALBARELLI, 2013).

A biomassa lignocelulósica é composta por diferentes polissacarídeos (celulose e hemicelulose), que após hidrólise, ficam disponíveis na forma de açúcares, para posteriormente serem fermentados e pela lignina, um polímero com estrutura complexa, com grupos metoxi e fenilpropânicos. A estrutura da biomassa está ilustrada na figura 3 (SEABRA, 2008).

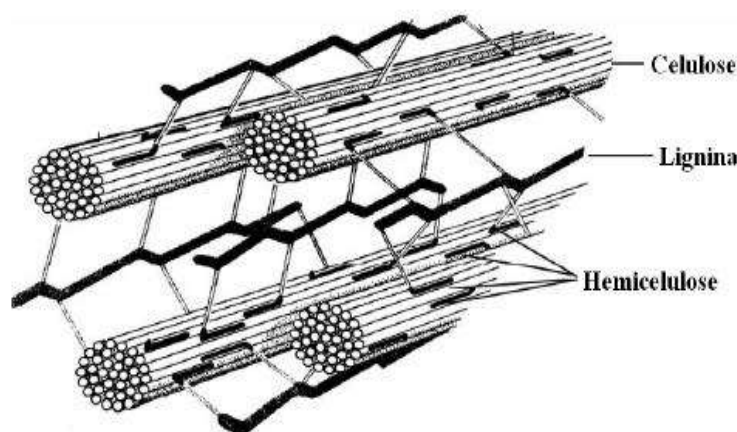


Figura 3 - Arranjo da parede celular vegetal (SEABRA 2008).

A fração celulósica, que corresponde a 40-60% da matéria seca é um polímero linear de celobiose (dímero de glicose). Essa fração é muito rígida e difícil de ser quebrada. Sua hidrólise resulta na glicose, um açúcar de seis carbonos. Já a fração de hemicelulose que compõem 20-40% do bagaço, em geral, é constituída de uma cadeia principal de xilose com ligações β -1,4, com diversas ramificações de manose, arabinose, galactose, e outros. Essa porção é quebrada muito mais facilmente do que a celulose, porém a hidrólise da hemicelulose gera açúcares de cinco carbonos e a fermentação dos mesmos ainda não é tão desenvolvida quanto a fermentação da glicose. A fração de lignina que corresponde a 10-25%, não dispõe de moléculas simples de açúcar na sua estrutura, dessa forma, essa fração não é pretendida para a produção de etanol. As estruturas das frações de celulose, hemicelulose e lignina estão descritas nas figuras 4, 5 e 6 (SEABRA, 2008).

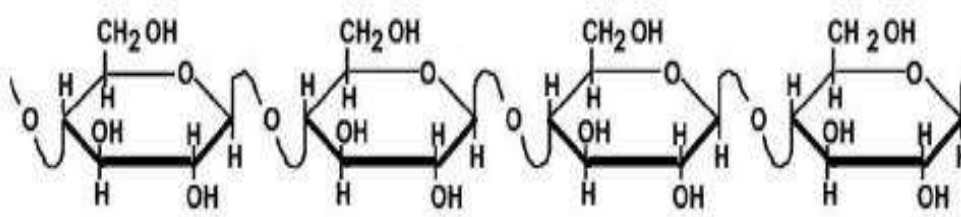


Figura 4- Representação da estrutura química da celulose (SEABRA, 2008).

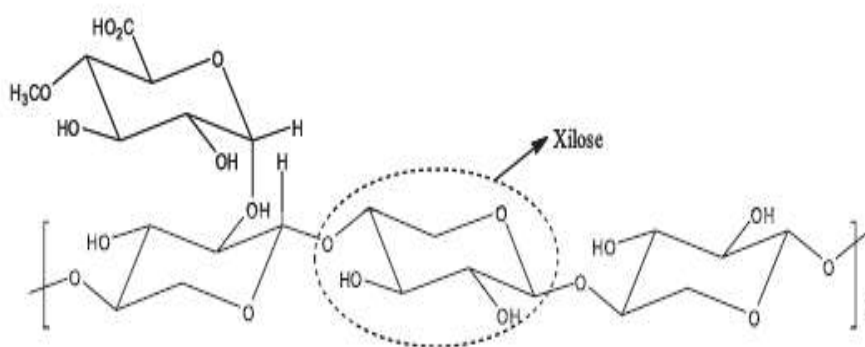


Figura 5- Representação esquemática básica da hemicelulose (SANTOS et al., 2012).

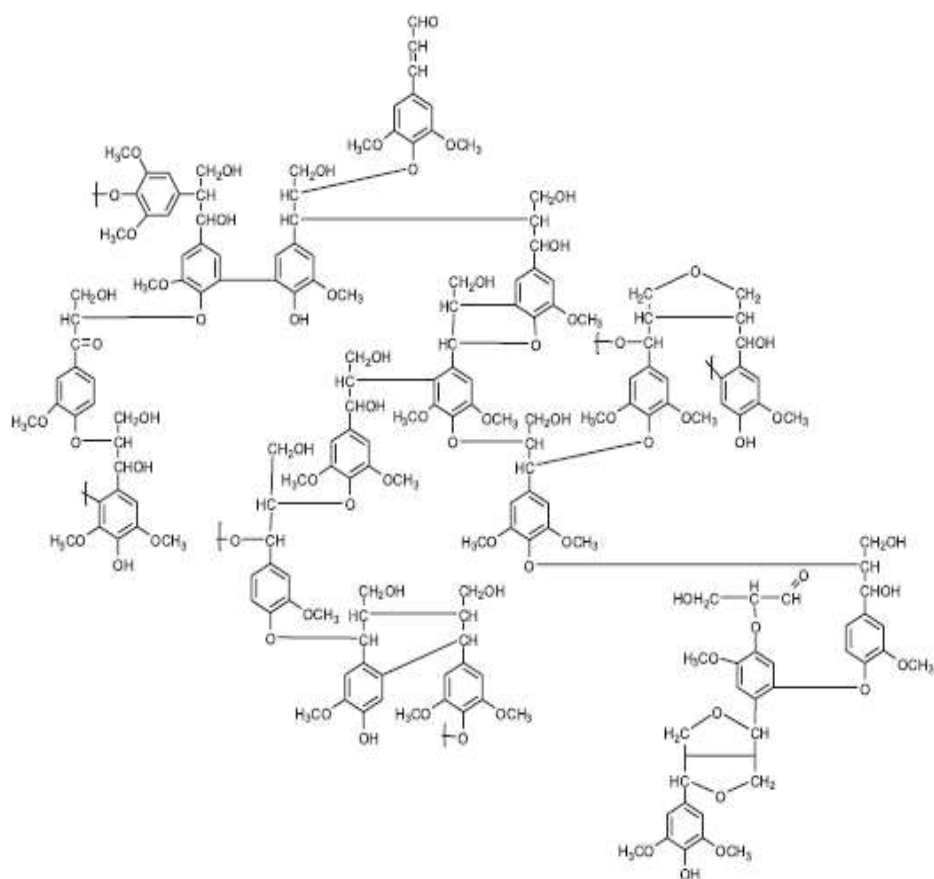


Figura 6- Representação esquemática da lignina (SANTOS et al., 2012).

3.1.2.1- Etapas de produção

3.1.2.1.1 – Pré-tratamento

O pré-tratamento é importante para efetuar a alteração da estrutura da biomassa celulósica e tornar os polissacarídeos mais acessíveis para as etapas posteriores. Nesse processo a proteção de lignina é quebrada e a estrutura cristalina da celulose é rompida. O pré-tratamento pode ser realizado por processos mecânicos, químicos ou bioquímicos e esta etapa auxilia no rendimento da hidrólise e apresenta um custo bem significativo dentro da produção (SILVA, 2013).

Primeiramente, a biomassa é lavada e segue para um tratamento mecânico, com o objetivo de adequar o tamanho das partículas aos processos subsequentes. Quando se tem o bagaço, essa etapa está associada à moagem da cana e nenhuma adequação de tamanho, como a redução das partículas seria necessária (SEABRA, 2008; SILVA, 2013).

Após a etapa de adequação do tamanho das partículas tem-se a solubilização da lignina e parte (ou toda) hemicelulose. Essa solubilização é realizada com a adição de água ou vapor que vão hidrolisar os polímeros livres da hemicelulose. Com a quebra são produzidos vários açúcares, como, xilose, manose, arabinose e galactose. Além disso, uma pequena fração da celulose pode ser convertida em glicose. O produto é filtrado e prensado, o material líquido, que contém vários açúcares, pode ser levado para a fermentação, já a fração sólida, que contém celulose + lignina segue para a hidrólise da celulose (SEABRA, 2008).

Cada tipo de biomassa possui características diferentes, dessa forma, o pré-tratamento adequado deve ser analisado de acordo com as frações majoritárias presentes na biomassa. No caso dos tratamentos ácidos, a hemicelulose é hidrolisada e as frações de celulose e lignina permanecem intactas nos resíduos sólidos. Já os pré-tratamentos alcalinos tendem a ter um melhor efeito sobre a lignina. A química do pré-tratamento também pode afetar a fração não açúcar do hidrolisado. Os pré-tratamentos alcalinos podem gerar no hidrolisado, altas concentrações de ferulato e acetato, enquanto no pré-tratamento ácido podem ser gerados na fase líquida, altas concentrações de furfural. Todos esses compostos estão presentes no fluxo de açúcares e podem ter efeitos negativos nos micro-

organismos que estarão presentes na etapa de fermentação (CARDOSO, 2008; SEABRA, 2008; SILVA, 2013).

Para se obter um pré-tratamento efetivo, o mesmo deve obedecer alguns critérios, que são:

- Resultar em uma elevada preservação de todos os carboidratos;
- Limitar a formação de produtos de degradação que possam inibir o crescimento dos micro-organismos na fermentação ou inibir a hidrólise;
- Minimizar a demanda de energia e limitar o custo, já que esta etapa possui um custo elevado e isso ainda representa uma barreira técnico-econômica;
- Não ser agressivo ao meio ambiente (ANDRADE, 2014; CARDOSO, 2008).

Atualmente estão sendo desenvolvidos e propostos vários métodos de pré-tratamento, que visam diminuir os custos e aumentar a eficiência. Esses métodos podem ser classificados como, pré-tratamento físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes. Dentre esses métodos, os pré-tratamentos químicos e combinados tem-se destacado. Eles são capazes de remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Os métodos mais comuns utilizam o emprego de álcali, hidrólise ácida, explosão a vapor, água quente, amônia líquida e hidróxido de sódio (ANDRADE, 2014).

Na tabela 1, são apresentados de forma resumida alguns tipos de pré-tratamento, com as respectivas mudanças causadas à biomassa lignocelulósica e as vantagens e desvantagens de cada método (ANDRADE, 2014)

Tabela 1 - Efeito dos diferentes pré-tratamentos na biomassa lignocelulósica, vantagens e desvantagens. (Adaptado de ANDRADE, 2014)

Pré-tratamento	Características composicionais			Vantagens	Desvantagens
	Celulose	Hemicelulose	Lignina		
Físico	Moinho de Bolas	Intensiva diminuição do grau de cristalinidade	Não remove	Redução de cristalinidade.	Alto consumo de energia.
	Ácido	Pouca despolimerização	80-100% de remoção.	Pouca remoção, mas ocorre mudança na estrutura.	Condições médias, altas produções de xilose. Difícil recuperação do ácido, corrosivo e relativamente oneroso.
Químico	Alcalino	Inchaço significativa e Pouca despolimerização.	Considerável solubilidade	Solubilização >50%	Efetiva remoção de estêres, lignina e acetil. Reagente caro, recuperação alcalina.
	Ozonólise	Não foi observada a Despolimerização	Pequena solubilização	Solubilização >70%	Efetiva deslignização Em condições suaves Caro, necessidade de ozônio
	ARP	< 5% de despolimerização	~50% de despolimerização	~70% de Solubilização	Efetiva deslignificação Relativamente caro, recuperação alcalina.
	Organosolv	Considerável inchaço	Quase completa	Significativo, pode ser quase completa	Alta produção de xilose, Efetiva deslignificação Recuperação de solvente cara.
Físico-químicos	Explosão a vapor	Pouca despolimerização	80-100% de remoção.	Pouca remoção, mas ocorre mudança na estrutura	Energia eficiente, nenhum custo de reciclagem. Degradação da xilana, como produto inibitório.
	Explosão com CO2	Aumenta a área superficial, diminuição do grau de cristalinidade.	Considerável solubilização	Não remove	Alta produção de xilose, não há formação de inibidores. Necessita de alta pressão e não modifica a lignina.
	Oxidação Úmida	Aumenta a área superficial	~70% solubilização	Solubilização >50%	Eficiente remoção da lignina, baixa formação de inibidores Alto custo do oxigênio e do catalisador alcalino.
	AFEX LHW (Hidrotérmica)	Diminuição do grau de Cristalinidade Aumenta a área superficial	>60% de solubilização >80% de solubilização	10-20% de Solubilização Baixa remoção de lignina	Menor perda de xilanas, não há formação de inibidores. Recuperação da amônia. Não é efetiva para altas concentrações de lignina. Alta produção de xilose, baixa formação de inibidores. Alta demanda de água e energia.
Biológicos	Biológico	20-30% despolimerização	>80% de solubilização	~40% de Deslignificação	Baixo requerimento de energia, efetiva deslignificação Perda de celulose, baixa taxa de hidrólise.

Após a etapa de pré-tratamento podem surgir vários compostos oriundos das três frações da estrutura lignocelulósica, que geralmente, diminuem o rendimento da fermentação. Os componentes inibitórios podem ser classificados de duas formas: inibidores presentes na biomassa e inibidores produzidos por condições severas na etapa do pré-tratamento. Nessa etapa, os inibidores presentes na biomassa lignocelulósica são facilmente liberados. Porém, os pré-tratamentos que trabalham com condições drásticas, por exemplo, presença de reagentes ácidos combinados com altas temperaturas são fortemente passíveis de formação de produtos inibitórios, devido à degradação dos açúcares e da lignina (ANDRADE, 2014).

Quando as pentoses são degradadas, obtém-se o furfural, quando as hexoses são degradadas tem-se a formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF), ambos causam inibição do crescimento da levedura. Quando se promove a degradação desses inibidores forma-se o ácido fórmico e levulinico. Na decomposição química parcial da lignina são formados alguns compostos fenólicos como o ácido 4-hidroxibenzoico, vanilina, catecol e siringaldeído. Além disso, o ácido acético, originalmente presente na biomassa é liberado. Vários métodos químicos, físicos e biológicos podem ser aplicados com o objetivo de reduzir a concentração de inibidores antes de se realizar as etapas de hidrólise e fermentação. A figura 7 mostra procedência de cada inibidor oriundo de diferentes constituintes da biomassa lignocelulósica (ANDRADE, 2014).

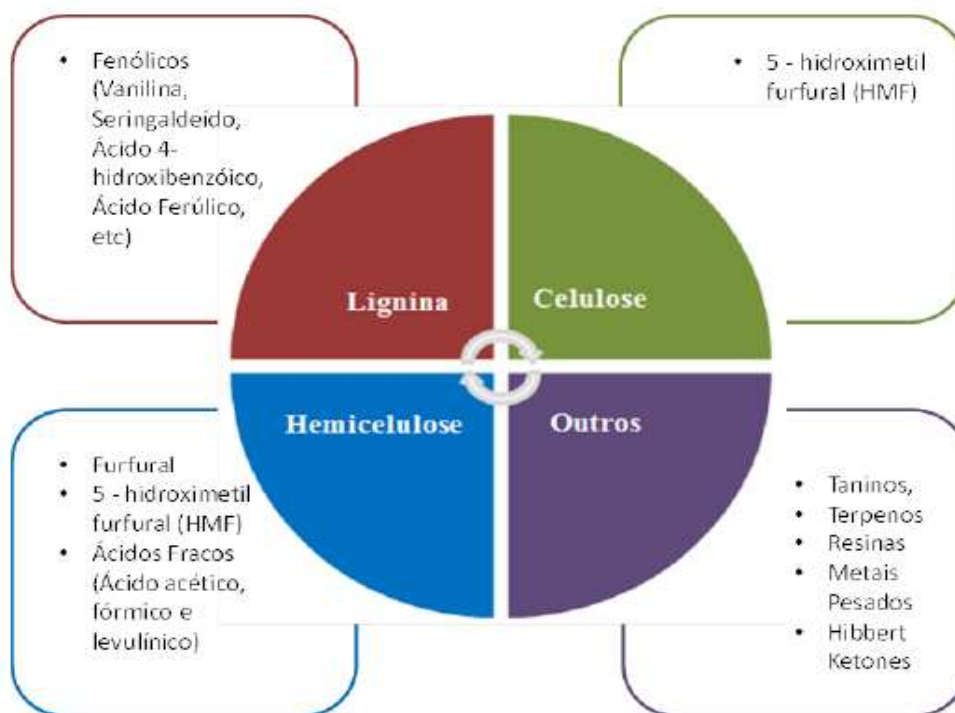


Figura 7 - Origem de cada componente inibitório (ANDRADE, 2014).

3.1.2.1.1.1 – Pré-tratamento de explosão a vapor

É o processo mais investigado e utilizado atualmente para o tratamento da biomassa lignocelulósica. Este método envolve a quebra dos componentes estruturais por aquecimento com vapor, o corte, devido à descompressão súbita e evaporação da umidade e a auto-hidrólise das ligações glicosídicas (DIAS, 2011; SANTOS, 2014).

Nesta etapa a biomassa triturada é impregnada com vapor saturado, fazendo com que haja um aumento na pressão do sistema. Após alguns minutos, geralmente 1-10 min, a pressão é rapidamente aliviada. Essa descompressão súbita causa uma espécie de explosão, que promove em certo grau, a separação da celulose das demais frações da biomassa (ANDRADE, 2014; SEABRA, 2008).

O pré-tratamento de explosão de vapor, combina força mecânica e efeitos químicos relacionados com a hidrólise dos grupos acetil presentes na hemicelulose. A auto-hidrólise acontece quando as altas temperaturas promovem a formação de ácido acético através dos grupos acetil. Já os efeitos mecânicos são causados devido à descompressão súbita, quando isso ocorre, as fibras se separam durante a explosão. Com a remoção parcial ou total da hemicelulose no processo de explosão

supõe-se que a superfície da celulose fica mais exposta aumentando a acessibilidade de biocatalisadores a esta estrutura. A remoção da lignina não é eficiente, apenas uma pequena parte da mesma é removida durante o processo, mas uma parte é redistribuída na superfície da fibra devido às reações de fusão despolimerização/repolimerização. A remoção e redistribuição da hemicelulose e lignina aumenta o volume dos poros do material pré-tratado, tornando a biomassa mais susceptível a solvatação e conseqüentemente aos processos posteriores de hidrólise. Já as microfibrilas não são afetadas significativamente pelo processo. Dependendo da severidade do pré-tratamento, ou seja, dos níveis de pressão e temperatura que são empregados ocorre alguma degradação da celulose e da glicose (ANDRADE, 2014; SANTOS, 2014; SEABRA, 2008).

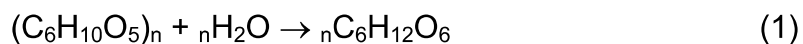
Existem alguns fatores que podem afetar o pré-tratamento, como o tempo de residência, a temperatura, o tamanho da partícula e a umidade. Por exemplo, quando se utiliza temperaturas mais baixas e tempos de residência maiores há um maior favorecimento à solubilização da hemicelulose (SEABRA, 2008).

Quando comparado a outras tecnologias de pré-tratamento, o processo de explosão de vapor aponta várias características atraentes, dentre elas estão o de potencial de menor impacto ambiental, menor investimento de capital, maior potencial de eficiência energética, menos uso de produtos químicos, condições mais brandas de processo e recuperação completa dos açúcares (ANDRADE, 2014).

A explosão de vapor tem se mostrado eficaz para diferentes biomassas, sendo utilizada em resíduos agrícolas de milho, como a palha e o sabugo, a palha de trigo, além do bagaço e palha da cana-de-açúcar. Devido ao seu menor investimento de capital e maior eficiência energética, esse método de pré-tratamento se destaca entre um número ainda muito limitado de tecnologias de baixo custo para demonstração em escala piloto e aplicações comercializadas (ANDRADE, 2014).

3.1.2.1.2 – Hidrólise da biomassa lignocelulósica

Uma etapa chave para a produção de etanol a partir de material lignocelulósico é a hidrólise da celulose, que resulta na formação de glicose, o açúcar fermentescível. A conversão da celulose em glicose é mostrada na equação (1) (SEABRA, 2008).



A hidrólise da celulose ocorre espontaneamente em água pura, entretanto, o processo é extremamente lento. Dessa forma, utilizam-se ácidos ou enzimas como catalisadores da reação liberando mono e/ou polissacarídeos (ALBARELLI, 2013).

A hidrólise enzimática é mais atraente quando comparada a hidrólise ácida, devido a sua maior produção de açúcar, a não degradação da glicose e seu potencial de menor impacto ambiental. Ao contrário dos catalisadores comuns, a conversão de celulose em glicose por via enzimática apresenta uma alta especificidade com o substrato e sua utilização reduz a obtenção de subprodutos indesejáveis na reação que podem inibir o processo de fermentação. Sendo assim, é possível a redução de custos na separação de produtos e efluentes com menos substâncias problemáticas. Esses fatores justificam o fato de que esse processo tem sido cada vez mais integrado na tecnologia de conversão de biomassa celulósica em etanol (DIAS, 2011; ANDRADE, 2014).

3.1.2.1.2.1 – Hidrólise enzimática e tecnologia supercrítica

A hidrólise enzimática da celulose é efetuada por celulasas que são altamente específicas. Esta etapa é realizada em condições brandas, geralmente temperaturas em torno de 45 – 50°C e pH 4,8. O tempo de reação e a quantidade de enzimas dependem do substrato, do tipo de pré-tratamento que foi utilizado e das características do complexo enzimático (DIAS, 2011).

Tanto bactérias como fungos podem produzir celulasas para a hidrólise de biomassa lignocelulósica. Estes micro-organismos podem ser mesófilos ou termófilos, aeróbicos ou anaeróbicos (ANDRADE, 2014).

As celulasas empregadas na hidrólise enzimática constituem uma mistura de grupos de enzimas como endoglucanases, exoglucanases e β -glicosidases que interagem com a estrutura cristalina da celulose, removendo a celobiose da cadeia e hidrolisando-a a glicose. A ação das enzimas é realizada em sinergismo e é ilustrada na figura 8 (ANDRADE, 2014 ; SANTANA, 2010).

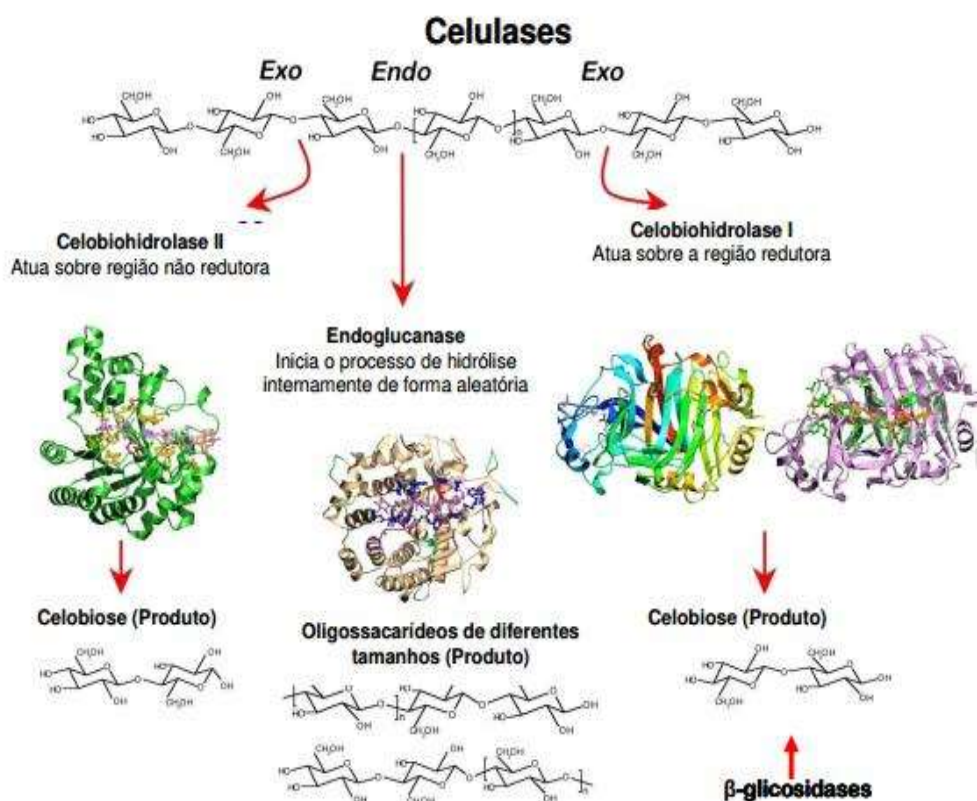


Figura 8 – Mecanismo de ação das celulases (SANTANA, 2010).

O desempenho das enzimas pode ser reduzido por alguns fatores que afetam diretamente a hidrólise enzimática da celulose, como a área superficial e a cristalinidade da celulose, a atividade das celulases e condições da reação (temperatura, pH, etc). Um dos principais fatores que afetam também o rendimento e a taxa inicial de hidrólise é a concentração do substrato. A alta concentração de substrato pode causar inibição, o que resulta na diminuição da taxa de hidrólise. A proporção de enzima para o substrato também influencia no desempenho, a aplicação excessiva de celulase, até certo nível, aumenta a taxa inicial de hidrólise e o rendimento. Porém, o aumento na proporção de celulase eleva significativamente os custos do processo (DIAS, 2011; ANDRADE, 2014; SEABRA 2008).

Outro fator muito importante que afeta a hidrólise é a presença de lignina, que geralmente, constitui uma parte significativa da biomassa. A lignina fornece uma barreira física que limita a acessibilidade das celulases ao substrato. Além disso, as

celulases são adsorvidas à lignina que reduz a produtividade da hidrólise (ANDRADE, 2014; DIAS 2011).

Nas últimas décadas várias pesquisas e um grande esforço foram gerados na área de sistemas enzimáticos para a bioconversão de materiais lignocelulósicos. Entretanto, a etapa de hidrólise enzimática permanece como um grande gargalo técnico-econômico do processo (ANDRADE, 2014).

Um processo de hidrólise que vem sendo estudado é a conversão de celulose em açúcares fermentescíveis através da tecnologia supercrítica. Esta tecnologia consiste na utilização de solventes ambientalmente corretos e apresenta curto tempo de reação. A hidrólise de celulose em meio supercrítico vem sendo estudada com utilização da água supercrítica e água supercrítica catalisada com ácido em diferentes faixas de operação. A água supercrítica apresenta uma alta capacidade de dissolução e catálise. Quando em contato com materiais lignocelulósicos, esta permite a separação entre a celulose e a lignina, promovendo rápida hidrólise da celulose utilizando H^+ ionizado como catalizador (ALBARELLI, 2013).

No processo utilizando a tecnologia supercrítica, o tempo de hidrólise deve ser estritamente controlado. Um tempo prolongado, pode gerar uma alta produção de substâncias da degradação de glicose, reduzindo o rendimento global do processo e gerando inibidores para o processo de fermentação. A determinação do tempo de reação no qual a glicose formada é degradada é difícil de determinar e alguns pesquisadores tem proposto o processo de hidrólise combinado, utilizando uma fase supercrítica seguida de uma fase subcrítica. Poucos estudos descritos na literatura mostram resultados em condições ótimas de operação. Dessa forma, não é possível analisar a real capacidade de conversão da celulose e comparar a eficiência desse processo em relação aos métodos convencionais. Ainda assim, o processo de hidrólise supercrítica já possui patente (PlantroseProcessTM) e é vendido comercialmente pela empresa Renmatix (ALBARELLI, 2013).

3.1.2.1.3 – Detoxicação de caldos hidrolisados

No processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, além dos açúcares, são formados ácido acético, fórmico e levulínico, furfural, HMF e vários compostos fenólicos. Estas substâncias podem afetar o desempenho da fermentação na produção de bioetanol (ANDRADE, 2014; CARVALHEIRO et. al., 2005).

O ácido acético, que pode ser gerado quando a reação de hidrólise realiza-se no grupo acetil da hemicelulose, geralmente é inibidor da levedura que fará a fermentação quando sua concentração está entre 4 a 10g/L. Já o furfural, pode ser obtido como um produto da degradação das pentoses e também influencia nas etapas de hidrólise e fermentação (ANDRADE, 2014; CARVALHEIRO et. al., 2005; CHANDEL et. al., 2007).

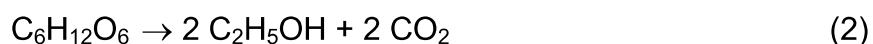
Para remover os compostos inibidores formados no pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas temos diversos métodos, conhecidos como métodos de detoxificação. Pode ser utilizada a neutralização, supercalagem, com hidróxido de cálcio, carvão ativado, resinas de troca iônica e a detoxificação enzimática, utilizando a lacase. Na tabela 2, podemos visualizar os principais métodos de detoxificação implementados em hidrolisados de bagaço de cana-de-açúcar com suas condições de operação e percentagem de remoção (ANDRADE, 2014; CARVALHEIRO et. al., 2005).

Tabela 2 - Métodos de detoxificação de hidrolisados de bagaço de cana de açúcar (ANDRADE, 2014).

Método	Agente	Pré-tratamento	Condições	Remoção %	Comentários
Detoxificação alcalina	Supercalagem com Ca(OH)_2	Explosão a vapor com ácido diluído	pH 9,0-10,5 ajustado para 5,5-6,5 com H_2SO_4 ou HCl	Furfural (51%). HMF (51%). Compostos fenólicos (41%). Ácido acético (0%).	
	Supercalagem	Ácido	ND	Furanos (45,8%). Compostos fenólicos (35,87%).	
Detoxificação alcalina combinada	KOH e sulfito de sódio	Ácido	pH 10 ajustado para pH 6,5 com HCl e adição de 1% de sulfito de sódio a 90°C	ND	Redução de aldeídos e cetonas e remoção de compostos voláteis.
Detoxificação microbiana	<i>Trichoderma reesei</i>	Explosão a vapor	ND	Compostos fenólicos (80%).	
Eletrodiálise	Membranas carregadas com potencial elétrico diferentes	Ácido	Pré-evaporação a 100°C por 15 min. Operação: eletrodiálise a 20V Vazão: 50L/h	Furfural (45%). ácido acético (90%).	Perdas de açúcar inferiores a 5%
Resinas de troca iônica	Resina comercial de troca aniônica	Ácido	Proporção Resina/hidrolisado (w/w): 1:10 Agitação regular por 1 h à temp. ambiente	Furfural (63,4%). Comp. Fenólicos (75,8%). Ácido acético (85, 2%).	
Carvão ativado	Carvão ativo	Ácido	ND	Furanos (38,7%). Comp. Fenólicos (57%). Ácido acético (46,8%).	
Tratamento enzimático	Lacase de <i>C. stercorius</i>	Ácido	Incubação em agitador orbital a 100 rpm durante 4 h a 30°C.	Compostos fenólicos	Não afeta o teor de furanos e ácido acético. Perda insignificante dos açúcares totais e maior remoção dos comp. Fenólicos.

3.1.2.1.4- Fermentação de caldos hidrolisados

Com o processo de hidrólise da celulose concluído obtém-se o caldo hidrolisado que é convertido em etanol através do processo de fermentação. A fermentação alcoólica é um processo anaeróbico através do qual os açúcares fermentescíveis são convertidos em etanol e dióxido de carbono, conforme mostrado na equação 2 (ANDRADE, 2014).



A fermentação dos açúcares de 6 carbonos utilizando a levedura *S. cerevisiae* é um processo muito conhecido e relativamente simples. No entanto, além das hexoses (glicose) os açúcares provenientes da biomassa lignocelulósica também englobam as pentoses, principalmente a xilose, que não pode ser metabolizada por linhagens selvagens de *S. cerevisiae*. Essas pentoses representam uma grande percentagem dos açúcares disponíveis e a capacidade de recuperá-los e fermentá-los é muito importante para a eficiência do processo (ANDRADE, 2014; ALBARELLI, 2013).

A fermentação dos açúcares fermentescíveis em etanol pode se dar de duas formas, a fermentação de C5 e C6 em separado ou a co-fermentação (fermentação simultânea de C5 e C6). Apesar dos avanços nas pesquisas sobre o desenvolvimento de linhagens recombinantes para *S. cerevisiae*, o processo que ainda gera maior rendimento é o separado. Porém, acredita-se que, futuramente, com o sucesso das pesquisas, o processo de co-fermentação se tornará viável e apresentará um rendimento mais elevado (DIAS, 2011).

3.2 Produções de etanol a partir da mandioca

A mandioca é uma planta perene, heliófila, arbustiva pertencente à família das Euforbiáceas, a qual é constituída por mais de 300 espécies. Sua característica arbustiva permite variações na sua altura, oscilando de 1 a 5 m, embora a altura máxima, geralmente não ultrapassa os 3 m. É uma cultura de alta produtividade agrícola e de fácil propagação, sendo ainda, uma espécie tolerante a pragas e

doenças e pouco exigente quanto a condições climáticas e do solo (CARRASCO, 2012; RIBEIRO, 2006).

Sua composição varia muito com a espécie, idade e condições de cultivo. A tabela 3 apresenta a composição centesimal da mandioca.

Tabela 3- Composição centesimal em base seca de mandioca (Adaptado EDUARDO, 2002).

Compostos	%
Amido	90, 1
Proteína	1,5
Fibra	5,6
Gordura	0,3
Açúcares	0,7
Cinzas	1,8

Por apresentar elevado teor de amido e baixos teores de gorduras, proteínas e cinzas a mandioca é uma ótima matéria-prima para a obtenção, por hidrólise de diversos derivados. A partir do amido, contido na mesma, é possível obter os açúcares fermentescíveis, os quais podem ser convertidos em bioetanol através do processo de fermentação (EDUARDO, 2002).

Suas raízes formam o principal produto econômico, mas as folhas também possuem um potencial nutricional e são muito utilizadas na África e Ásia tanto na alimentação humana quanto na alimentação animal (CARRASCO, 2012; RIBEIRO, 2006).

A razão da importância do cultivo de mandioca está na extração do seu amido que apresenta bons rendimentos. O amido originado da mandioca por sua proporção amilose/amilopectina, pelas características da sua estrutura granular e das suas ligações glicosídicas apresenta propriedades singulares, sendo muito utilizado em processamentos alimentares e usos industriais (RIBEIRO, 2006).

3.2.1 Amido

O amido é um carboidrato de reserva que está amplamente distribuído em diversas espécies vegetais, encontrado em abundância em cereais (milho, trigo, arroz), e tubérculos (batata, mandioca e outros). É produzido por pequenos

agregados individuais, que são denominados grânulos, que podem ter tamanhos diversos, são semicristalinos e insolúveis na água em temperatura ambiente (RIBEIRO, 2006; FENIMAN, 2004; RIBEIRO, 2014; DENARDIN e SILVA, 2009).

O amido é um homopolissacarídeo composto basicamente por dois polímeros de glicose distintos: amilopectina e amilose. Na amilose as unidades de glicose são unidas por ligações α 1-4, na qual forma uma cadeia linear. Já na amilopectina, as unidades de glicose são unidas por ligações α 1-4 e α 1-6, gerando uma estrutura ramificada. A proporção dessas frações no polissacarídeo influencia diretamente nas suas propriedades (RIBEIRO, 2014; DENARDIN e SILVA, 2009).

3.2.1.1 Amilose

A amilose é um polímero linear, formada por unidades de glicose unidas por ligações α 1-4, em sua estrutura pode haver ainda algumas ligações α 1-6 em torno de 0,1% e 2,2%. Sua massa molar varia entre 10^5 e 10^6 g/mol e possui um número médio de grau de polimerização que varia de 500 a 5000 unidades de resíduo de glicose. A estrutura da amilose está ilustrada na figura 8 (RIBEIRO, 2014; DENARDIN e SILVA, 2009).

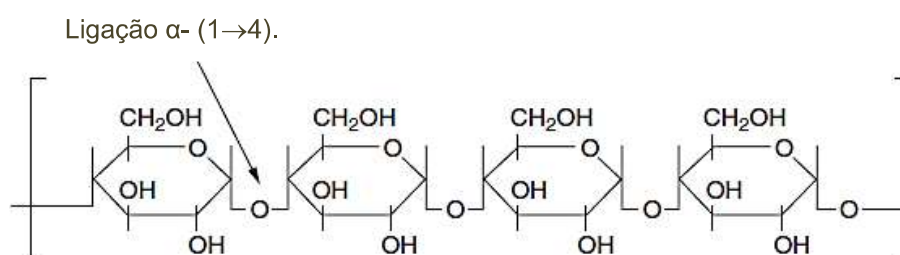


Figura 9- Estrutura da amilose (RIBEIRO, 2014).

Os grânulos de amido, que se diferem em teor de amilose dependendo da fonte de origem, possuem cerca de 20-30% desse polímero linear em sua estrutura. O amido oriundo da mandioca possui cerca de 17% de amilose (RIBEIRO, 2014).

As moléculas de amilose tendem a formar uma estrutura helicoidal em hélice dupla. O interior da hélice tem caráter hidrofóbico, nele estão contidos os átomos de hidrogênio, na parte externa da hélice estão dispostos os grupos hidroxilas (RIBEIRO, 2006; RIBEIRO, 2014).

3.2.1.2 Amilopectina

A amilopectina (Figura 9) é um polímero altamente ramificado, formado por unidades de glicoses unidas por ligações α 1-4 e α 1-6 (cerca de 4% a 6% de ligações α 1-6). Sua massa molar varia de 10^6 a 10^9 (g/mol). A proporção de amilopectina depende da origem botânica das plantas, mas geralmente, compreende em média 70 a 85% do amido (DENARDIN e SILVA, 2009; RIBEIRO, 2014).

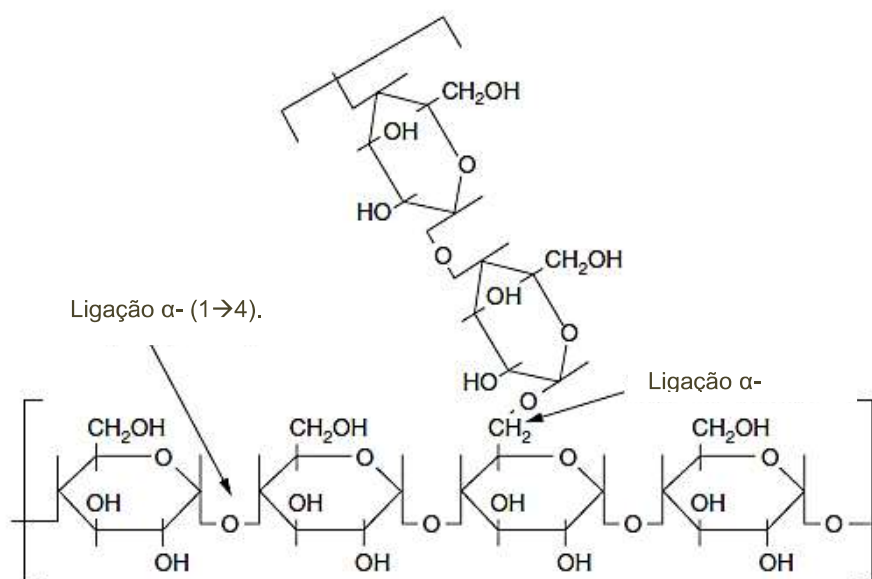


Figura 10- Estrutura da amilopectina (RIBEIRO, 2014).

A amilopectina absorve muita água durante a cocção, sendo em grande parte, responsável pelo inchamento do grânulo. Os amidos ricos em amilopectina são mais solúveis em água a 95°C do que os que contêm maior proporção de amilose. Devido ao seu aumento esférico as moléculas de amilopectina não tem tendência a res cristalização, e dessa forma, possuem elevado poder de retenção de água (DENARDIN e SILVA, 2009; RIBEIRO, 2014; OLIVEIRA, 2011).

3.2.1.3 Outros constituintes do amido

Além da amilose e da amilopectina, os grânulos de amido apresentam também outros constituintes que são denominados constituintes menores e são

principalmente pequenas frações de lipídeos, proteínas, sais minerais e fósforo. A quantidade desses constituintes depende da composição da planta e do método de extração e apesar de estarem presentes em quantidades pequenas, podem influenciar significativamente nas propriedades físico-químicas do amido (RIBEIRO, 2006; RIBEIRO 2014).

3.2.1.4 Propriedades do amido

O amido possui um grande potencial industrial e pode ser aplicado em diversas áreas. Isso se deve, porque os grânulos de amido possuem diferentes propriedades físico-químicas que devem ser consideradas para cada aplicação (DENARDIN e SILVA, 2009; RIBEIRO, 2006; RIBEIRO, 2014).

3.2.1.4.1 Poder de inchamento

Apesar de insolúvel em água fria, o amido quando submetido ao aquecimento, retém uma determinada quantidade de água. Quando ocorre o aquecimento, sua estrutura cristalina é rompida em virtude do relaxamento das pontes de hidrogênio, e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas presentes nas frações de amilose e amilopectina. Dessa forma, ocorre o aumento no tamanho dos grânulos devido ao inchamento e uma solubilização parcial do amido (DENARDIN e SILVA, 2009; OLIVEIRA, 2011; RIBEIRO, 2006; RIBEIRO, 2014).

O poder de inchamento (PI) é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, pois a sua determinação consiste no peso do grânulo inchado e da água oclusa (OLIVEIRA, 2011; RIBEIRO, 2014).

3.2.1.4.2 Gelatinização e retrogradação

O processo de gelatinização do amido acontece quando o amido é aquecido na presença de água. Seus grânulos são rompidos e há a perda da cristalinidade do mesmo. No entanto, o processo não ocorre para todas as combinações de amido, água e variação da temperatura. É necessário manter um determinado teor de água e geralmente, temperaturas mais elevadas. As condições para o processo acontecer

dependem do tipo de amido utilizado. As proporções de amilose e amilopectina vão ser fundamentais para a determinação das condições ótimas para a gelatinização. Amidos com maior proporção de amilose necessitam de menores valores de temperatura (OLIVEIRA, 2011; RIBEIRO 2014).

Quando o amido gelatinizado é resfriado, o mesmo pode sofrer um processo conhecido como retrogradação. Nesse processo as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, dessa forma, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado resultando na formação de áreas cristalinas (DENARDIN e SILVA, 2009).

As características de retrogradação da amilose e da amilopectina são cineticamente diferentes. A retrogradação e a gelificação da amilose são rápidas, já a amilopectina, realiza esses processos de forma mais lenta (DENARDIN e SILVA, 2009).

A retrogradação é um processo complexo e diversos fatores podem influenciar esse fenômeno como o tempo e a temperatura de armazenamento, pH, fonte de amido, presença de outros componentes e condições do processamento (DENARDIN e SILVA, 2009).

3.2.2 Utilizações do amido da mandioca

O amido não só proveniente da mandioca, mas de outros compostos, é utilizado em diversos setores industriais como alimentício, farmacêutico, têxtil e outros. Suas propriedades têm sido cada vez mais estudadas com o objetivo de se alcançar êxito na sua utilização para produção de outros compostos, assim como o etanol (CAMACHO, 2009).

A utilização da biomassa da mandioca como fonte de carboidrato para a obtenção de etanol sempre foi considerada. No Brasil a produção de etanol é tradicionalmente realizada a partir da cana-de-açúcar, porém as necessidades energéticas no mundo viabilizam a produção de álcool a partir de outras fontes alternativas como a mandioca (CAMACHO, 2009).

3.2.3 Produção de etanol a partir da biomassa da mandioca

A produção de etanol a partir do carboidrato da mandioca já é bem conhecida e tem sido alternativa em destilarias de pequeno e médio porte, assim como em países que não desenvolvem a cultura da cana-de-açúcar. Um fluxograma resumido da obtenção de etanol a partir da biomassa da mandioca é descrito na figura 11 (CAMACHO, 2009).

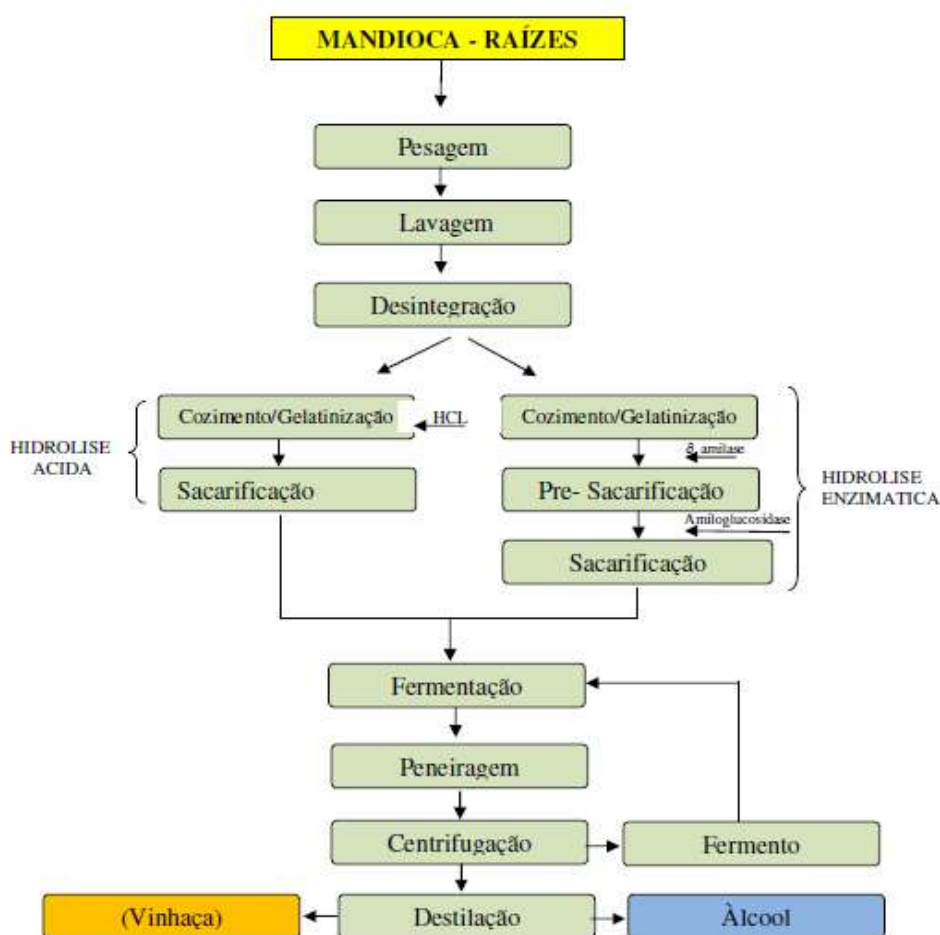


Figura 11- Fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da mandioca (CAMACHO, 2009).

No processo de produção de etanol a partir da mandioca, inicialmente as raízes são lavadas com o objetivo de eliminar as impurezas que possam interferir no processo. Essa lavagem, geralmente é realizada em máquinas lavadoras descontínuas e intermitentes. Posteriormente, é feita a desintegração da mandioca, essa operação é realizada em raladores especiais, para que se tenha um aumento

da superfície de contato da matéria-prima, expondo-a mais facilmente ao calor e aos agentes sacarificantes. Esse procedimento torna mais eficiente as operações de hidrólise e fermentação (CAMACHO, 2009; LEONEL, 2000).

A hidrólise do composto pode ser feita por via ácida ou enzimática. Nas duas formas de hidrólise a primeira etapa do processo é o cozimento/gelatinização da matéria-prima. Essa operação é realizada para liberar os grãos de amido ligados aos compostos lignocelulósicos, facilitando a etapa seguinte que envolve a sacarificação. O resultado é que os grãos de amidos absorvem água, intumescem, há o rompimento da parede celular e o amido se gelatiniza. O processo dura em torno de 30 a 60 minutos (CAMACHO, 2009; LEONEL, 2000).

Após o final da etapa de cozimento/gelatinização faz-se a sacarificação, que consiste no emprego de um agente sacarificante, que pode ser ácido ou biológico. Esse processo é fundamental na produção de etanol a partir de substâncias amiláceas, pois o amido não é diretamente fermentado pelas leveduras, sendo desdobrado em açúcares fermentescíveis (CAMACHO, 2009; MIUIKI, 2005).

O processo de hidrólise ácida que geralmente emprega o ácido sulfúrico ou o ácido clorídrico como agente sacarificante possui algumas desvantagens. Os ácidos podem formar compostos durante a hidrólise que irão degradar parcialmente os açúcares e inibir a fermentação, diminuindo o rendimento do processo. Além disso, o uso frequente dos ácidos podem ocasionar corrosões nos equipamentos e possui um risco maior de acidentes pelo seu manuseio (CAMACHO, 2009; LEONEL, 2000).

Já a hidrólise biológica emprega enzimas aminolíticas, que podem ser obtidas a partir de várias fontes como farelo de trigo, malte, arroz ou fabricadas por microrganismos. Nesse método o desdobramento do amido gelatinizado envolve a hidrólise das ligações α 1-4, que ligam as moléculas de glicose em longas cadeias e as ligações α 1-6, que formam os pontos de ramificação do componente amilopectina do amido. A enzima α amilase quebra as ligações α 1-4, formando pequenas cadeias de dextroses, denominadas, dextrinas. Dessa forma, a pasta gelatinizada do amido se torna menos viscosa e com um maior número de terminais de cadeias para a ação das enzimas sacarificantes, nesta fase cerca de 85% do amido é convertido em açúcares fermentescíveis. A outra enzima, amiloglucosidase ataca as ligações α 1-6 das moléculas de maltose e em menor grau as moléculas de dextrinas formando glicose. Com a ação conjunta dessas enzimas é possível

hidrolisar completamente a molécula de amido (BRINGHENTI, 2004; CAMACHO, 2009; LEONEL, 2000).

A velocidade que a hidrólise acontece depende do tipo (linear ou ramificada), e da extensão da cadeia. As ligações α 1-4 se hidrolisam com mais facilidade que as ligações α 1-6, porém a maltotriose e, principalmente, as maltoses hidrolisam mais lentamente que os oligossacarídeos (BRINGHENTI, 2004; CAMACHO, 2009).

Com o amido hidrolisado, são adicionadas as leveduras para que ocorra o processo de fermentação alcoólica. O tempo de fermentação é de cerca de 36 a 48 horas. O processo pode ser por sistema contínuo ou intermitente (CAMACHO, 2009).

Concluída a fermentação, o vinho será filtrado visando remover as partículas sólidas que podem prejudicar o processo de destilação. A destilação é realizada em torres, empregando-se colunas de baixo grau para obtenção de álcool industrial. Submete-se o destilado a uma segunda destilação em colunas retificadoras para concentrar e purificar o álcool (BRINGHENTI, 2004; CAMACHO, 2009; LEONEL, 2000).

3.2.4 Produção de bioetanol a partir de resíduos da mandioca

A diversidade de produtos que podem ser obtidos a partir do amido da mandioca faz com que as indústrias gerem uma elevada quantidade de resíduos, que devido à presença de amidos, apresentam significativa carga poluidora. A fabricação de farinha e as extrações de fécula geram grande parte desses resíduos, que além da preocupação ambiental, também geram discussões sobre o aproveitamento dos mesmos para obtenção de um maior rendimento econômico (BRINGHENTI, 2004).

A produção de fécula de mandioca gera em torno de 10 a 15% de resíduos originados da raiz, denominado farelo. Esse farelo é composto por 15% de fibras, 75% de amido e 10% de umidade. Nas fecularias são produzidos cerca de 928,6 kg de farelo com 85% de umidade para cada tonelada de raiz de mandioca processada. E atualmente tem sido vendido a preços muito baixos para fazendeiros que o utilizam na alimentação animal (OLIVEIRA, 2011).

Na agroindústria para produção de farinha, para cada tonelada de mandioca processada, em peso seco, obtém-se cerca de 731 – 796 Kg de farinha e cerca de

102 – 153 kg de resíduo sólido com 67% de amido, além dos resíduos líquidos como a água de lavagem das raízes e a manipueira (BRINGHENTI, 2004).

A manipueira é parte do resíduo líquido gerado nas indústrias de processamento de mandioca. É gerada no processo de prensagem da massa ralada na produção de farinha e na extração e purificação da fécula. Na sua composição há uma porcentagem dos diferentes constituintes das raízes, tais como o amido, sais minerais e proteínas. Por ter uma alta concentração de matéria orgânica é um poluente de oneroso manejo para estabilização (CAMILI e CABELLO, 2008).

O aproveitamento da manipueira, assim como do farelo de mandioca na produção de etanol, resolveria grande parte dos problemas ambientais que esses resíduos causam. Têm-se muitas pesquisas em desenvolvimento que visam aumentar o rendimento desses processos, buscando elevar o rendimento econômico dos produtores e a diminuição do impacto ambiental (OLIVEIRA, 2011).

O farelo de mandioca apresenta concentrações muito pequenas de lipídeos e proteínas e, por isso, seu hidrolisado deve ser aditivado com outros compostos, para torná-lo adequado à fermentação alcoólica. Uma das alternativas que estão em pesquisa é a adição de melaço no hidrolisado (OLIVEIRA, 2011; BRINGHENTI, 2004).

O processo de produção de etanol a partir do farelo de mandioca é muito similar ao processo envolvendo toda a biomassa (mandioca). Um dos principais problemas nesse processo é a concentração de sólidos que se estiverem acima de 10% diminui significativamente o rendimento. Isso acontece devido a problemas gerados na transferência de calor, homogeneização da pasta e sacarificação não uniforme (OLIVEIRA, 2011).

Embora se desenvolva um processo eficiente para a produção de etanol a partir do farelo de mandioca, o mesmo irá gerar outros resíduos como a vinhaça e o resíduo fibroso final que de preferência devem ter um destino lucrativo e não ser descartado no meio ambiente (OLIVEIRA, 2011).

3.3 Produção de etanol a partir do milho

O milho é uma planta da família das gramíneas, originado no México e com ciclo produtivo anual. Por ser intolerante ao frio, nas zonas temperadas seu plantio ocorre na primavera. É um produto de grande importância industrial, podendo ser

utilizado também para a alimentação humana e animal. Sua composição e estrutura estão ilustradas na figura 12 (CGEE, 2008).

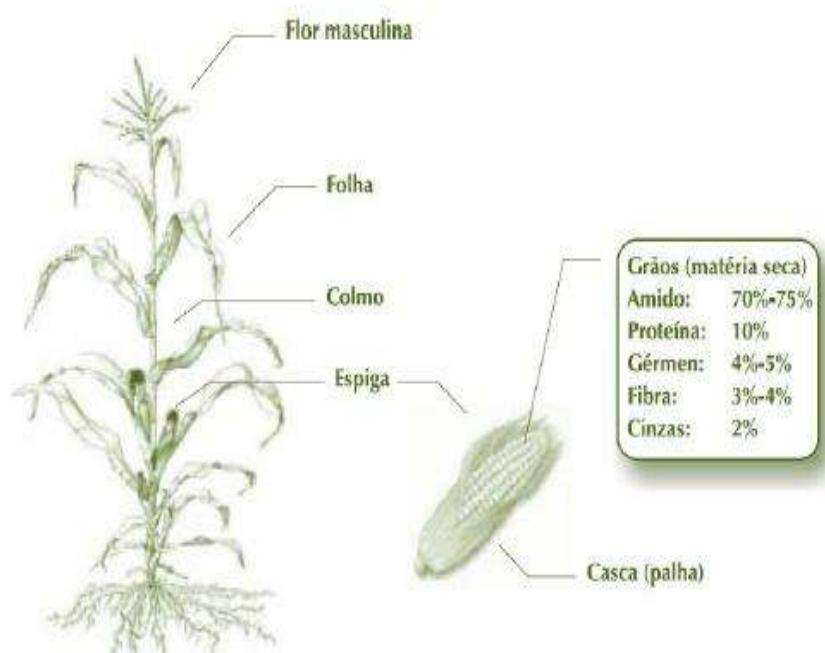


Figura 12 - Estrutura e composição do milho (CGEE, 2008).

Em sua composição tem-se cerca de 70-75% de amido, matéria-prima para a conversão do milho em etanol. Nos EUA, o milho é responsável por 98% da produção de etanol. O país lidera a produção da planta em todo o mundo e respondem por quase metade do volume produzido (CGEE, 2008).

O bioetanol a partir do milho pode ser produzido utilizando dois processos distintos: moagem por via úmida ou por via seca. Até os anos 1990 o processo adotando a moagem por via úmida era mais comum, porém por proporcionar uma redução significativa no custo do produto final, o processo por via seca se tornou o mais utilizado atualmente. O fluxograma simplificado da conversão do milho a etanol utilizando a moagem por via seca está descrito na figura 13 (EMBRAPA, 2009).

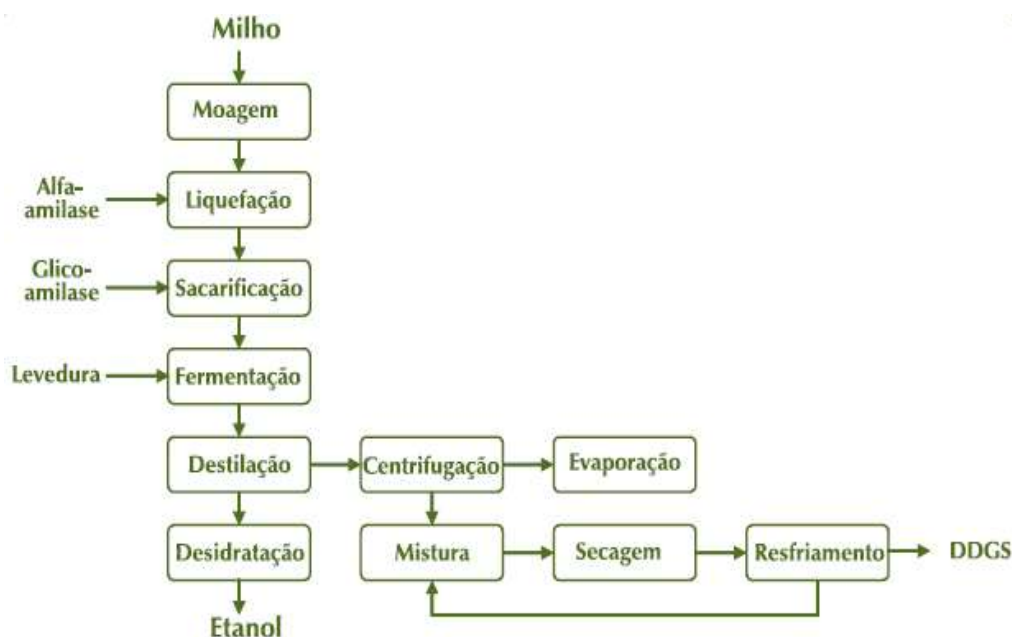


Figura 13 - Fluxograma simplificado do processo por via seca da produção de etanol (EMBRAPA, 2009).

Primeiramente os grãos de milho são moídos e são adicionados água e as enzimas α -amilase para promoverem a hidrólise enzimática do amido em cadeias menores de açúcar. Na etapa posterior, essas cadeias são sacarificadas pela adição de outra enzima, a glico-amilase. O hidrolisado segue para fermentação realizada pelas leveduras. O produto da fermentação é então destilado e desidratado, dando origem ao etanol. Nesse processo é gerado também um subproduto de valor comercial conhecido como DDGS (distillers dried grains with solubles), um suplemento proteico para a alimentação animal (EMBRAPA, 2009).

A etapa de liberação dos açúcares fermentescíveis é lenta, podendo chegar a 72 horas de residência nos reatores para se alcançar a máxima sacarificação do amido. É um período longo e diversas pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de diminuir esse tempo. (CGEE, 2008; EMBRAPA, 2009).

No rendimento teórico da conversão, para cada tonelada de matéria seca de milho são obtidos cerca de 460 litros de etanol e 380 kg DDGS (EMBRAPA, 2009).

3.3.1 Produção de etanol a partir da palha e do sabugo do milho

O milho é um produto muito utilizado principalmente para fins alimentícios. Mas sua utilização em nível industrial gera uma grande quantidade de resíduos. Ainda na colheita, temos como resíduo a palha, que na maioria dos casos é deixada nos campos. Já durante o processo de retirada dos grãos do milho é gerado o sabugo que, geralmente, é usado para ração animal. Com o objetivo de obter produtos com alto valor agregado estão sendo realizadas várias pesquisas de conversão dos resíduos do milho em etanol (SANTOS, 2014).

A composição do sabugo é 31,7% de celulose, 34,7 de hemicelulose e 20,3% de lignina. Já a palha do milho é composta por 25-41% de celulose, 34,5% de hemicelulose e 14, 1% de lignina. Devido a sua alta porcentagem de celulose esses resíduos se apresentam como matérias-primas promissoras para a produção de etanol (SANTOS, 2014).

O processo simplificado de produção de etanol a partir do sabugo e da palha do milho envolve quatro etapas: pré-tratamento da matéria-prima, hidrólise do material, fermentação do hidrolisado e destilação do fermentado (HICKERT, 2010; SANTOS, 2014).

Por ser um material lignocelulósico as etapas para a produção são semelhantes ao processo de obtenção de etanol a partir dos resíduos da cana-de-açúcar. As escolhas do pré-tratamento e da hidrólise que serão utilizados, vão depender das características da matéria-prima (HICKERT, 2010; SANTOS, 2014).

O pré-tratamento combinado conhecido como hidrotérmico tem se mostrado promissor para o processo envolvendo biomassa lignocelulósica, já que a utilização apenas de água em um pré-tratamento, a princípio, não gera nenhum tipo de resíduo nem corrosão dos equipamentos (ROGALINSK et. al., 2008; SANTOS, 2014).

O método consiste na adição de água quente sob elevada pressão na biomassa. Dessa forma, a água se infiltra na estrutura celular do material, hidratando a celulose e removendo a hemicelulose. O processo hidrotérmico é capaz de remover até 80% de hemicelulose e melhorar significativamente a digestibilidade enzimática da biomassa na etapa de hidrólise (MOSIER et. al., 2005; SANTOS, 2014).

3.4 Comparações energéticas da produção de etanol para os diferentes substratos

Quando se compara a quantidade de biocombustível obtido por unidade de área utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima, com as demais culturas utilizadas como substrato, a produção a partir da cana-de-açúcar se destaca consideravelmente. Quando a mesma é utilizada apenas para a produção de etanol, levando em conta a tecnologia brasileira para o etanol de primeira geração, uma tonelada de cana produz cerca de 90 litros de biocombustível (CGEE, 2008; SALLA, 2008).

Na produtividade de etanol (primeira geração) oriundo do milho, há um maior rendimento de álcool. A cada tonelada de milho é produzido cerca de 460 litros de etanol anidro e 380 kg de DDGS. O mesmo acontece com a mandioca, a cada tonelada de mandioca são produzidos cerca de 188 litros de etanol. Porém, é necessário levar em consideração que são gerados 60 a 120 toneladas por hectare de cana plantada, enquanto o milho produz entre 15 a 20 toneladas por hectare e a mandioca aproximadamente 30 toneladas por hectare. Dessa forma, o etanol de cana-de-açúcar é mais produtivo que o etanol de milho e de mandioca, pois a produtividade final em litros de etanol por tonelada e hectare (L/ha) é maior, como observado na tabela 4 (CGEE, 2008; CHABARIBERY 2014; SALLA, 2008).

Tabela 4- Produtividade do etanol proveniente da cana-de-açúcar, milho e mandioca. (CGEE, 2008)

Matéria-prima	Área plantada (t/ha)	Produção de etanol (L/t)	Produtividade final (L/ha)
Cana-de-açúcar	60 a 120	90	5.400 a 10.800
Milho	15 a 20	460	6.900 a 9.200
Mandioca	30	188	5.640

Outro fator que torna o etanol de cana-de-açúcar mais vantajoso em relação à produtividade é o tempo de fermentação, no caso da cana, necessita-se de ¼ do tempo necessário para a fermentação no processo de conversão de biomassa amilácea (CGEE, 2008; SALLA, 2008).

A produtividade de etanol em relação a cada um dos substratos pode ser aumentada quando se utiliza toda a matéria-prima, inclusive seus resíduos. O aproveitamento da palha e do bagaço da cana de açúcar para a produção de bioetanol tem sido cada vez mais promissor (SANTOS et. al, 2012).

Em termos energéticos a palha representa 1/3 da energia potencial da cana de açúcar. Considerando que toda glicose é convertida em etanol, o aproveitamento integral da cana de açúcar (colmo, palha e bagaço) poderá aumentar a produção de etanol por hectare (NUNES et al., 2013).

3.4.1 Balanço energético

Para a comparação energética do processo de produção de etanol a partir dos três substratos (cana, mandioca e milho) estudados utilizou-se dados da literatura.

O parâmetro que verifica a quantidade de energia fóssil investida e a energia obtida através dos processos de produção do combustível é o balanço energético. Seu valor é dado pela relação entre a energia obtida como combustível e a energia gasta na sua produção. Para que o balanço seja positivo e, portanto, viável, é necessário que seu valor seja superior a 1, dessa forma, tem-se que a energia obtida é maior que a energia gasta. Quando acontece um balanço negativo, ou seja, seu valor é inferior a 1, isso significa que, gasta-se mais energia para a produção do combustível do que se pode obter com a sua utilização. No caso do balanço energético do etanol, que é um produto derivado de culturas agrícolas, é necessário levar em consideração os gastos energéticos para o cultivo da planta, transporte e o processo produtivo (OLIVEIRA et al., 2014).

Os gastos energéticos no setor agrícola para produção de um hectare de cana-de-açúcar, milho e mandioca, para a obtenção de etanol de primeira geração estão demonstrados na tabela 5.

Tabela 5 - Gasto energético no setor agrícola para produção de um hectare de cana-de-açúcar, milho e mandioca para a produção de etanol (Adaptado, SALLA, 2008).

Atividade	Energia consumida	Energia consumida	Energia Consumida
	Cana (MJ/ha)	Milho (MJ/ha)	mandioca (MJ/ha)
Preparo da área	722,38	762,97	1.648, 13
Plantio	329,10	423,62	487, 10
Insumos	7.239,00	12.109, 29	3.403,46
Condução da lavoura	1.922,35	1.293,08	862,74
Colheita	1.900,70	609,60	2.025,34
Transporte até a indústria	1,729,60	185, 28	670,56
Drenagem energética	527,70	250,00	431,00
Total	14.370,90	15.633,83	9.528,33

Os resultados obtidos na etapa industrial da produção de etanol a partir do milho e da mandioca estão demonstrados na tabela 6.

Tabela 6 - Gasto energético no setor industrial para o processamento de um hectare de cana-de-açúcar, milho e mandioca para a produção de etanol (Adaptado, SALLA, 2008).

Atividade	Energia consumida	Energia consumida	Energia Consumida
	Cana (MJ/ha)	Milho (MJ/ha)	mandioca (MJ/ha)
Desintegração/moagem	5.258,68	1.468,94	1.343,92
Hidrólise/sacarificação/tratamento do mosto	100.260,48	11.702,12	41.336,75
Fermentação	31,93	107,79	98,81
Destilação	33.939,02	10.011,29	30.066,77
Manutenção	42,09	4,20	26,83
Total	139.532,21	23.294,34	72.873,09

A partir dos dados apresentados, temos como gasto energético total no setor agrícola e no processamento um valor de 153.903,11 (MJ/ha) da cana-de-açúcar, 38.928,17 (MJ/ha) de milho e 82. 401,42 (MJ/ha) de mandioca. Foram considerados um total de energia produzida em etanol de 168. 288,21 (MJ/ha) de cana, 46.282,50

(MJ/ha) de milho e 144.864, 23 (MJ/ha) de mandioca. Fazendo a relação entre a energia obtida e a energia total gasta no processo, obtemos o balanço energético de 1,09 para a cana-de-açúcar, 1,19 para o milho e 1,76 para a mandioca (SALLA, 2008).

$$\eta = \frac{E_{prod}}{E_{consu}}$$

Onde:

η = Balanço energético

E_{prod} = Energia produzida pelo etanol

E_{cons} = Energia total consumida para a produção e processamento

Os balanços foram realizados apenas para as produções de primeira geração, sem levar em consideração o produto final que pode ser obtido através dos resíduos. Contudo, observa-se que os três balanços energéticos foram favoráveis, maiores que 1. Sendo que das matérias-primas analisadas a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar foi a que apresentou a melhor relação energética (SALLA, 2008).

3.5 Comparações tecnológicas e vantagens ambientais na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, milho e mandioca.

Um dos principais fatores que influenciam negativamente a qualidade do ar e o equilíbrio do meio ambiente é a utilização em grande escala de combustíveis fósseis. Dessa forma, foi necessário buscar alternativas que minimizassem os impactos ambientais causados por esses combustíveis, surgindo a produção do bioetanol que apresenta duas importantes vantagens: sua utilização reduz a emissão de carbono para a atmosfera, contribuindo para a redução do efeito estufa, responsável pelo aquecimento global e os biocombustíveis liberam 50% menos material particulado e 98% menos enxofre (NUNES et al. 2013).

Independente da biomassa utilizada para a produção é notável que o uso do etanol apresente diminuição dos gases do efeito estufa, porém para um resultado mais eficiente sobre benefícios do etanol comparado aos combustíveis fósseis,

devem ser consideradas as emissões dos gases relacionadas ao seu ciclo de vida. Ou seja, é necessário avaliar os gastos de energia e as emissões dos gases desde a produção da matéria-prima até o uso final do combustível. Os parâmetros a serem analisados no ciclo de vida do combustível podem mudar dependendo do estudo conduzido e da matéria-prima utilizada (CGEE, 2008).

Outro aspecto que faz com que a produção de bioetanol seja mais sustentável é a obtenção do etanol de segunda geração, que faz uso de materiais lignocelulósicos, tais como bagaço e palha da cana, e outros resíduos agroindustriais que podem ser convertidos em etanol melhorando a eficiência do processo e reduzindo os impactos ambientais (NUNES et al. 2013).

Dentre as três biomassas utilizadas para a obtenção de etanol, a produção a partir da cana-de-açúcar é o processo que possui tecnologias mais consolidadas. Porém, há um grande interesse no desenvolvimento de novas tecnologias que aumentem a eficiência da produção a partir dos resíduos celulósicos da planta (CGEE, 2008).

Existe também, um grande número de pesquisas voltadas para o pré-tratamento da biomassa, visando diminuir os custos e melhorar as condições para o processo de hidrólise, além de alternativas para a hidrólise do material utilizando processos biológicos combinados com processos químicos e/ou físicos, fazendo com que menos subprodutos que possam inibir a fermentação sejam gerados. Contudo, um grande gargalo da produção a partir da cana e de seus resíduos é o avanço tecnológico sem um aumento muito elevado do custo do processo, tornando-o viável para escala industrial (OLIVEIRA, 2011; SALLA, 2008; SANTOS, 2014).

Já em relação a biomassas amiláceas, existe uma grande mobilização em busca de novas tecnologias que resultem na diminuição do tempo envolvido no processo e que viabilizem ainda mais a conversão do amido em açúcares fermentescíveis. Além disso, tem-se destacado a busca por novos substratos que não comprometam a produção de alimentos, que possuam baixo valor comercial e alta disponibilidade (SANTOS, 2014; SALLA 2008).

4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de etanol, principalmente o etanol de segunda geração, vem adquirindo grande importância em virtude da substituição dos combustíveis de

origem fóssil. A utilização do bioetanol além de minimizar a emissão dos gases do efeito estufa é mais sustentável por utilizar os resíduos agroindustriais, reduzindo possíveis impactos ambientais.

O etanol pode ser obtido através de diversas fontes como sacaríneas, amiláceas e celulósicas. A escolha da matéria-prima é essencial, pois, ela representa entre 60 a 70% do custo final do produto, e, portanto, a busca de matéria prima de baixo custo é fundamental para a viabilidade econômica do processo.

Foi verificado que a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar ainda é a mais viável economicamente por apresentar uma maior produtividade por área. Porém, foi determinado que o milho e a mandioca possuem valores de balanço energético mais positivos que a cana-de-açúcar, mostrando que as duas matérias-primas também apresentam um papel importante na produção de biocombustíveis.

Houve certa dificuldade no presente trabalho, em encontrar dados que relacionassem as matérias-primas de acordo com a sustentabilidade do processo. Assim como dados sobre todo o ciclo de vida das matérias-primas para que fosse realizada uma comparação também em termos de custos de produção, condições mais favoráveis de plantio, etc.

Ainda há muitos processos sobre o etanol de segunda geração sendo estudados e poucos já sendo implantados em escala industrial, dessa forma, não foram encontrados informações consistentes sobre dados energéticos da produção de etanol a partir dos resíduos, por isso, os balanços energéticos e a produtividade foram analisados somente para etanol de primeira geração.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALMAS, T. A. **Bagaço de laranja como biomassa para produção de etanol-2G.** 2013. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.

ANDRADE, L. P. **Estudo da influência da matéria prima no processo de produção de etanol a partir do bagaço de cana.** 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

BRINGHENTI, L. **Qualidade do álcool produzido a partir de resíduos amiláceos da agroindustrialização da mandioca.** 2004. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CAMACHO, I. A. O. **Caracterização dos resíduos do processamento de mandioca para produção de bio-etanol e sua utilização na alimentação de aves.** 2009. 62 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

CAMILI, E. A; CABELLO, C. Avaliação do processo de flotação no tratamento da manipueira originada da fabricação de farinha de mandioca. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 23, n.1, p. 32-45, 2008.

CARDOSO, M. V. **Aplicação da radiação de feixe de elétrons como pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para hidrólise enzimática da celulose.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CARRASCO, N. F. **Diversidade genética de variedades tradicionais de mandioca (*Manihotesculenta*Crantz). cultivada em comunidades da Baixada Cuiabana em Mato Grosso por meio de microssatélites.** 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Plantas) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; LOPES, J. C.; PARAJÓ, H.; PEREIRA, F.M. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941. **Process Biochemistry**, Lisboa. v. 40, n. 3-4, p. 1215–1223, 2005.

CGEE (Org.) – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: Bndes, 2008.

CHABARIBERY, D. Análise econômica e energética da produção de bioetanol de mandioca vis-à-vis o de cana-de-açúcar nas regiões de Ivinhema, Estado de Mato Grosso do Sul, Paranavaí, Estado do Paraná e Assis, Estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 44, n. 4, p. 20-32, 2014.

CHANDEL, A. K.; KAPOOR, R. K.; SINGH, A.; KUHAD, R. C. Detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501. **Bioresource technology**, v. 98, n. 10, p. 1947–1950, 2007.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p.945-954, 2009.

DIAS, M. O. S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. 2011. 253 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

EDUARDO, M. P. **Hidrólise enzimática de mandioca e puba para a obtenção do xarope de maltose**. 2002. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

EMBRAPA (org.) – Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária.. **Indicações de aspectos tecnológicos sobre o bioetanol de matéria-prima amilácea**. Embrapa informática agropecuária, Campinas, São Paulo, 2009.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raiz de mandioca (*Manihotesculenta*Crantz). do cultivar JAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de alimentos) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

HICKERT, L. R. **Otimização da hidrólise da casca de arroz (*oryza sativa*) e avaliação da capacidade de bioconversão deste hidrolisado a etanol e xilitol por leveduras**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia ambiental e agrícola) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

LEONEL, M; CEREDA, M. P. Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrolise sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimento**, Campinas, v.20, n. 2, p. 220-227, 2000.

MOSIER, N. W. C; WYMAN, C.; DALE, B. ; ELANDE, R. ; LEE, Y. Y. ; HOLTZAPPLE, M. ; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.96, n.6, p 673-686, 2005.

MIUIKI, I. **Produção de hidrolisados de fibras a partir de resíduo da industrialização da mandioca submetido a pré-tratamento hidrotérmico**. 2005. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

NUNES, R. de M. ; GUARDA, E. A. ; SERRA, J. C. V.; MARTINS, A. A. Resíduos agroindustriais: potencial de produção de etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 22, p. 113-238, 2013.

OLIVEIRA, D. C. de. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (ManihotesculentaCrantz)**. 2011. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011a.

OLIVEIRA, F. de. **Aproveitamento do farelo residual do processamento de fécula de mandioca na produção de bioetanol**. 2011. 84 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011b.

OLIVEIRA, L. M; SERRA, J. C. V; OLIVEIRA, K. B. M. Balanços energéticos da produção de etanol para diferentes matérias-primas. **Revista eletrônica do Curso de Geografia**. Jataí. n.22, p. 01-14, 2014.

RIBEIRO, A. P. L. **Efeito das modificações químicas (acidificação e oxidação) sobre as propriedades funcionais do amido de mandioca (Manihotesculenta, Crantz)**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

RIBEIRO, T. C. **Preparo e caracterização de filmes formados a partir do amido extraído da fruta-de-lobo (solanumlycocarpum)**. 2014. 46 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em bacharel de Engenharia de Bioprocessos) - Universidade Federal de São João del Rei, Ouro Branco, 2014.

ROGALINSK, T.; INGRAM, T.; BRUNNER, G. Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. **The Journal of Supercritical fluids**, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 54-63, 2008.

SALLA, D. A. **Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca, cana-de-açúcar e milho.** 2008. 168 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

SANTANA, M. L. **Produção, caracterização, aplicação e determinação estrutural de celulase de *Moniliophthora perniciosa*.** 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana. 2010.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol. **Química Nova.** Viçosa, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, R. S. M. **Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G.** 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

SEABRA, J. E. A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil.** 2008. 274 f. Tese (Doutorado em Planejamento de sistemas energéticos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SILVA, G. **Aprendizado do etanol celulósico no Brasil: o caso do projeto Dedini Hidrólise Rápida (DHR).** 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado em Política Científica e Tecnológica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.