

O etanol de segunda geração: limites e oportunidades

Sergio Eduardo Silveira da Rosa
Jorge Luiz Faria Garcia*

Resumo

A importância atribuída aos biocombustíveis aumentou de forma dramática nos últimos anos, em virtude do aumento das preocupações mundiais com as consequências do avanço do aquecimento global e da elevação dos preços do petróleo. A produção de biocombustíveis convencionais, no entanto, defronta-se com sérias dificuldades para atingir os níveis desejados, o que constitui forte estímulo à adoção de tecnologias avançadas, como o etanol de segunda geração.

O objetivo deste artigo é introduzir as principais rotas tecnológicas que estão sendo desenvolvidas, com ênfase na hidrólise de materiais lignocelulósicos. Em caráter preliminar, são apresentadas algumas estimativas de custos de produção no curto, médio e longo prazos. Adicionalmente, além de breves comentários a respeito do estado atual das pesquisas, o artigo procura, sempre em caráter preliminar, estimar qual seria o potencial de produção de etanol de segunda geração.

* Respectivamente, engenheiro aposentado do BNDES e engenheiro do BNDES. Este artigo é de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es), não refletindo, necessariamente, a opinião do BNDES.

Abstract

The importance attributed to biofuels has increased dramatically in the last years, because of the necessity to the mitigate greenhouse effects and, in a lower proportion, of the oil prices increase. However, the conventional biofuel production is beset by serious difficulties to reach the desired levels, what is a strong stimulus to the adoption of advanced technologies, such as second-generation ethanol.

This article's objective is to introduce the main technological routes that are being developed, with emphasis in the hydrolysis of ligno-cellulosic materials. In a preliminary character, some estimates of production costs are presented in short, medium and long terms. Additionally, besides some brief comments about the present state of research, this article tries, always in preliminary character, to estimate what would be the production potential of second-generation ethanol.

Introdução

Os biocombustíveis têm sido objeto de grande – e crescente – interesse nos últimos anos, uma vez que sua utilização contribui para reduzir a emissão de gases ligados ao efeito estufa e, portanto, para a mitigação do aquecimento global. Além disso, os biocombustíveis poderiam, teoricamente, constituir uma das alternativas ao petróleo, cuja oferta mundial deverá sofrer consideráveis restrições no futuro previsível.

Os biocombustíveis, no entanto, enfrentam uma limitação fundamental na sua produção: originam-se, em geral, de plantas que exigem áreas de cultivo extensas. Assim, mesmo que no momento não haja conflito no uso da terra para biocombustíveis e alimentos, isso poderá verificar-se no longo prazo, se o volume de petróleo a substituir for significativo. Esse problema é particularmente verdadeiro para os biocombustíveis provenientes de cereais, como o etanol de milho.

Os problemas associados à expansão da oferta dos biocombustíveis convencionais explicam a atenção dedicada aos processos avançados de obtenção de combustíveis líquidos com base na biomassa. De fato, tais processos permitiriam o emprego, em grande escala, de matérias-primas vegetais de menor custo, como resíduos agrícolas e industriais, ou que fossem provenientes de áreas pouco adequadas à agricultura convencional. A pressão sobre a produção de alimentos seria, portanto, muito diminuída.

O objetivo do presente artigo é analisar, de forma sucinta e em caráter preliminar, as duas principais tecnologias avançadas de obtenção de etanol: as de hidrólise e de gaseificação de matérias lignocelulósicas.¹ Após a introdução, serão brevemente examinadas

¹ Uma terceira tecnologia – a de obtenção de biodiesel de algas – ainda se encontra em estágio incipiente de desenvolvimento.

as restrições à expansão dos biocombustíveis convencionais, seguida de uma apresentação introdutória das tecnologias de hidrólise e de gaseificação. A seção seguinte diz respeito ao estado da arte dessas tecnologias e de suas perspectivas mais imediatas, no mundo e no Brasil, e a última contém – sempre de forma preliminar – as conclusões mais importantes.

Os biocombustíveis convencionais e seus problemas

A produção de biocombustíveis foi insignificante até o fim da década de 1970. De fato, o etanol era, até esse período, utilizado essencialmente como insumo para as indústrias de bebidas e alguns segmentos da indústria química, cabendo ressaltar que grande parte era proveniente do gás natural. O biodiesel era, em termos práticos, inexistente. A totalidade da produção mundial de etanol – quase todo destinado, como foi dito, a usos não energéticos – equivalia a menos de um milésimo da extração de petróleo.

O panorama descrito mudou sensivelmente com a implantação pelo governo brasileiro, em 1975, do Programa Nacional do Alcool – Proálcool. O programa foi motivado, principalmente, pela grande elevação dos preços do petróleo e desdobrou-se em duas etapas, que correspondem, aproximadamente, aos dois choques de oferta ocorridos. A primeira, que estabelecia a adição de álcool à gasolina, estendeu-se de 1975 a 1979, enquanto a segunda, orientada para veículos exclusivamente a álcool, foi de 1979 até a segunda metade da década de 1980.

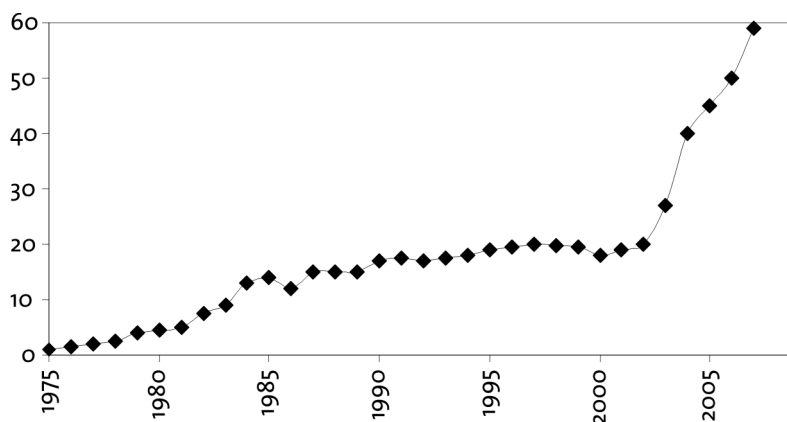
Após um período de estagnação de cerca de 15 anos – motivada, essencialmente, pela queda dos preços do petróleo –, a produção mundial de etanol voltou a crescer acentuadamente. Dois fatores principais explicam esse crescimento:

- a partir de 2003, a legislação de diversos estados norte-americanos determinou que o éter metil-terbutílico – MTBE, aditivo à gasolina com problemas ambientais, fosse substituído pelo etanol; e
- o Brasil introduziu, igualmente em 2003, os veículos com motor flexível.

O Gráfico 1, que mostra a evolução da produção de etanol no mundo, permite ver com nitidez as três etapas mencionadas.

Gráfico 1

Produção mundial de etanol (em bilhões de litros)



Fonte: Von Braun (2008).

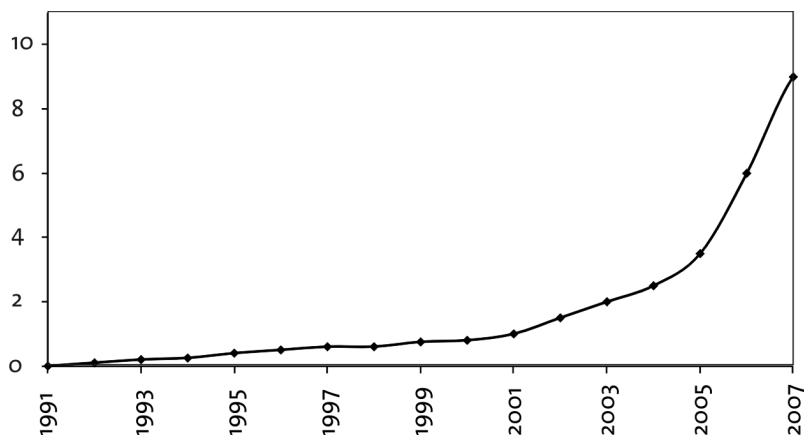
Mais recentemente, a percepção do risco de catástrofes climáticas provocadas pelo aquecimento global implicou grande aumento na demanda por biocombustíveis. Tal aumento se manifesta, principalmente, pela introdução ou aumento de metas de utilização de combustíveis de origem orgânica em numerosos países.

Além do etanol, o biocombustível mais usado é o biodiesel, fabricado com base em óleos vegetais – e, ocasionalmente, animais –

de diversas procedências (soja, dendê, canola, pinhão-manso etc.). A produção era praticamente nula até 1991, e mesmo atualmente é muito inferior à do etanol (ver Gráfico 2).

Gráfico 2

Produção mundial de biodiesel (em bilhões de litros)



Fonte: Von Braun (2008).

Cabe destacar que, a partir da fixação de metas de utilização de biocombustíveis por diversos países, quer sejam metas voluntárias ou obrigatórias, espera-se um crescimento considerável na produção tanto de etanol quanto de biodiesel. A Tabela 1 resume as metas voluntárias e as obrigatórias para a utilização de biocombustíveis líquidos, que deverão ser empregados nos transportes, nos países do G8 + 5.²

² O G8 + 5 inclui os países do G8 (Canadá, Alemanha, Estados Unidos, França, Itália, Japão, Reino Unido e Rússia) mais cinco principais economias emergentes (Brasil, China, Índia, México e África do Sul).

Tabela 1

Metas voluntárias e obrigatórias para a utilização de biocombustíveis

Países	Metas	Tipo de meta
Alemanha	6,75% de adição de etanol anidro para 2010 com previsão de aumento para 8% em 2015 e 10% em 2020	Obrigatória
Brasil	Mistura obrigatória de 20%-25% de etanol anidro na gasolina, mistura mínima de 3% de biodiesel no diesel a partir de julho de 2008 e 5% no final de 2010	Obrigatória
Canadá	5% de adição de etanol na gasolina a partir de 2010 e 2% de adição de biodiesel no diesel a partir de 2012	Obrigatória
China	15% da necessidade energética dos transportes mediante o uso de biocombustíveis	Voluntária
Estados Unidos	34 bilhões de litros de etanol em 2008, passando para 136 bilhões de litros em 2022. Desses 136 bilhões de litros, 79 bilhões de litros deverão ser provenientes de biocombustíveis avançados, sendo 60 bilhões de biocombustíveis celulósicos	Voluntária
Rússia	Não tem metas	-
França	5,75% de adição de etanol em 2008, evoluindo para 7% em 2010* e 10% em 2015**	*Voluntária **Obrigatória
Índia	Propostas de obrigação de misturas entre 5% e 10% para o etano e 20% para o biodiesel	Voluntária
Itália	5,75% de adição de etanol anidro para 2010 e 10% em 2020, que é o objetivo da União Europeia	Obrigatória
Japão	500 mil kl de etanol, convertido em petróleo bruto, em 2010	Voluntária
México	Objetivos em processo de exame	-
Reino Unido	5% de biocombustíveis para 2010	Obrigatória
África do Sul	Até 8% de adição para 2006 (meta de 10% em análise)	Voluntária
União Europeia	10% de uso de biocombustíveis a partir de janeiro de 2010	Obrigatória

Fonte: FAO (2008).

Apesar do grande crescimento verificado recentemente, o consumo de biocombustíveis ainda é muito pequeno relativamente ao volume de combustíveis líquidos, respondendo por menos de 1% do total utilizado no transporte rodoviário. A única exceção relevante é o Brasil, onde cerca de 20% do combustível destinado a esse tipo de transporte corresponde ao etanol e algo menos de 1% ao biodiesel. Segundo as projeções da International Energy Agency – IEA, a demanda mundial por biocombustíveis deverá crescer de forma muito acentuada nas próximas décadas, representando – de acordo com o cenário considerado – entre 4% e 8% do total consumido pelo transporte rodoviário em 2030 (Tabela 2). O total de petróleo consumido em todo o mundo em 2008 era de 4,2 bilhões de toneladas equivalentes.

Tabela 2
Cenários de consumo de biocombustíveis

	2010		2015		2030	
	CR	CPA	CR	CPA	CR	CPA
Estados Unidos	14,9	16,4	19,8	27,5	22,8	42,9
Europa	14,8	16,4	18,0	21,5	26,6	35,6
Brasil	8,3	8,6	10,4	11,0	20,3	23,0
Outros	3,5	7,4	6,2	13,0	22,7	45,2
Total	41,5	48,8	54,4	73,0	92,4	146,7

Fonte: IEA.

Notas: Unidade: milhões de toneladas equivalentes de petróleo;

CR: cenário de referência padrão de consumo atual;

CPA: cenário de política alternativa, que visa mitigar a emissão de gases do efeito estufa.

É importante observar que os cenários da IEA levam em conta, como fator essencial, a necessidade de atenuar os efeitos do aquecimento global provocado pelo uso dos combustíveis fósseis. É preciso, entretanto, considerar a hipótese – simultaneamente mais simples e mais radical – de incentivo na demanda de biocombustíveis em função

da escassez de hidrocarbonetos de origem fóssil. Caso se materializasse essa hipótese – cuja discussão encontra-se fora do escopo do presente artigo –, as dimensões da demanda por biocombustíveis seriam ainda maiores. Para uma discussão mais aprofundada sobre esse tema, ver Rosa (2007).

A demanda aparentemente ilimitada por biocombustíveis, entretanto, deverá defrontar-se com sérias restrições no que se refere à oferta. De fato, os combustíveis de biomassa vegetais utilizados atualmente são provenientes de açúcar, amido ou oleaginosas que até recentemente eram exclusivamente destinadas – de forma direta ou indireta – à alimentação humana ou animal. É fácil perceber a existência, em termos muito genéricos, de um conflito implícito entre a produção de alimentos e a de biocombustíveis.

Isso não significa que não haja algumas situações nas quais seja possível aumentar, simultaneamente, a produção de alimentos e a de biocombustíveis, a exemplo do que se verifica hoje no Centro-Sul do Brasil. Em uma perspectiva global, no entanto, é muito difícil vislumbrar a materialização conjunta dos dois objetivos. Para tanto, basta considerar que a produção global de alimentos equivale, em termos energéticos, a menos de um terço da produção global de petróleo.

Para reforçar o argumento explicitado no parágrafo anterior, pode-se, de modo simplificado, fazer um exercício para avaliar o conteúdo energético potencial da produção mundial de cereais, que atingiu em 2007 cerca de 2,3 bilhões de toneladas. Supondo que o conteúdo energético dos cereais seja de 20 gigajoule/tonelada (GJ/t), o total mundial seria de 46 bilhões de GJ, que correspondem a cerca de 1,15 bilhão de toneladas de petróleo (o consumo global em 2007 foi de 3,95 bilhões de toneladas).

As perspectivas de utilização das atuais tecnologias de bio-combustíveis para substituir combustíveis fósseis são mostradas também por meio de um cálculo hipotético feito por Rajagopal *et al.* (2007). Os autores fazem estimativas teóricas da produção mundial de etanol considerando as principais culturas ricas em açúcar e grãos, com base em rendimentos médios em todo o mundo e nas eficiências de conversão mais citadas. A Tabela 3 resume os resultados dessas estimativas.

As culturas incluídas representam 42% de todas as terras aráveis disponíveis. A conversão de toda a produção de culturas em etanol corresponde a 57% do consumo total de gasolina. De acordo com uma hipótese mais realista, em que a produção de etanol está limitada a 25% de cada uma dessas culturas, apenas 14% do consumo de gasolina poderia ser substituído pelo etanol. Esses cálculos hipotéticos destacam que, dadas as consideráveis necessidades de terras associadas com a produção de bicom-bustíveis convencionais, o potencial de substituição de combustíveis líquidos é muito limitada.

Tabela 3

Rendimento potencial hipotético de etanol com base no cultivo de cereais e culturas sacarígenas

Cultura	Superfície	Produção mundial	Rendimento de biocombustível	Máximo de etanol	Equivalente de gasolina	Participação como uma cota do consumo total mundial de gasolina
	Milhões de ha	Milhões de toneladas	Litros/ha	Bilhões de litros	Bilhões de litros	%
Trigo	215	602	952	205	137	12
Arroz	150	630	1.806	271	182	16
Milho	145	711	1.960	284	190	17
Sorgo	45	59	494	22	15	1
Cana	20	1.300	4.550	91	61	6
Mandioca	19	219	2.070	39	26	2
Beterraba	5,4	248		27	18	2
Total	599,4	940	629	56

Fonte: Rajagopal e Zilberman (2007)

De acordo com o que foi dito, conclui-se que é possível vislumbrar dois cenários para a produção de biocombustíveis no longo prazo, ou seja, nos próximos 20 a 25 anos:

- na hipótese da continuidade de uso das matérias-primas atualmente utilizadas, os biocombustíveis, embora atingindo níveis de produção muito superiores aos atuais, não ultrapassariam 5% a 10% do total de combustíveis líquidos (ou seja, os cenários da IEA se manteriam ao longo do tempo); e
- se, ao contrário, for viável a obtenção de combustível líquido com base em outras formas de biomassa, é possível antever a substituição de parte expressiva dos derivados de petróleo por biocombustíveis.

O aproveitamento em grande escala da biomassa depende fundamentalmente da evolução tecnológica (que será o objeto do restante deste artigo) e permitiria a utilização de materiais de custo muito baixo, como os seguintes:

- resíduos agrícolas e industriais;
- madeira originária de florestas cultivadas; e
- culturas especializadas adaptadas a terras de baixa fertilidade.

Processos de obtenção do etanol de segunda geração

Aspectos gerais

As tecnologias avançadas de obtenção de etanol encontram-se ainda em desenvolvimento. A rigor, não há na atualidade qualquer unidade industrial – em todo o mundo – que utilize tais tecnologias e que se encontre

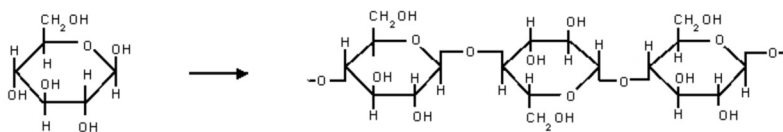
no estágio comercial [Horta Nogueira (2008)]. Os processos, portanto, ainda não atingiram padronização mínima e características de tecnologias plenamente desenvolvidas. Em decorrência, para permitir o entendimento adequado do assunto, a apresentação a seguir terá de ser mais detalhada, do ponto de vista técnico, do que é habitual em artigos dessa natureza.

A matéria vegetal – aqui chamada, para simplificar, de biomassa³ – é formada, em linhas gerais, de três constituintes principais, a saber: celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero, ou seja, constitui moléculas de grande dimensão formadas pela união de numerosas moléculas menores, compostas de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato.

Figura 1

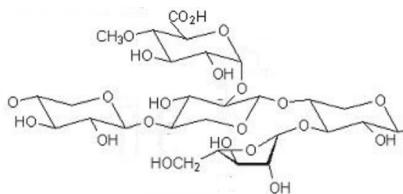
A estrutura molecular da celulose



A hemicelulose é um polímero formado por cadeias ramificadas de vários tipos de açúcar (arabinose, galactose etc.).

Figura 2

A estrutura molecular da hemicelulose

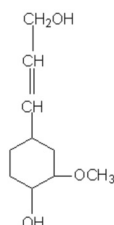


³ Os animais, em tese, também fazem parte da biomassa.

A lignina pode ser considerada um polímero de grandes dimensões e de extrema complexidade, constituído por moléculas que são, por sua vez, mais complexas que os carboidratos já mencionados.

Figura 3

A estrutura molecular da lignina



A participação relativa desses constituintes na biomassa das diversas espécies vegetais é muito variável, como pode ser comprovado pela Tabela 4.

Tabela 4

Composição da biomassa lignocelulósica (% em base seca)

	Eucalipto	Pinheiro	<i>Switch-grass</i> *	Bagaço
Celulose	49,5	44,5	32	37
Hemicelulose	13	22	25	28
Lignina	27,5	28	18	21
Outros	10	5,5	25	14

Fonte: Hamelinck *et al.* (2005).

* Gramínea em estudo nos Estados Unidos (EUA).

Hidrólise dos materiais lignocelulósicos

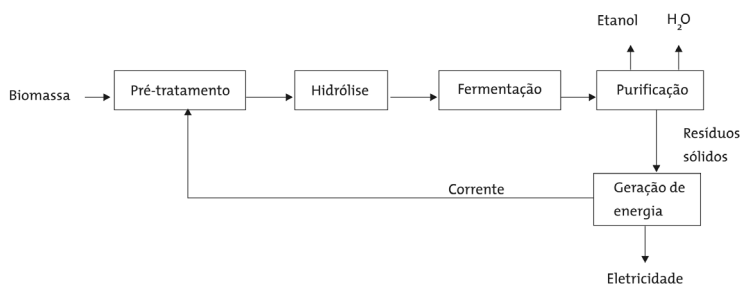
Na estrutura dos vegetais, a celulose é envolvida por uma camada composta de uma combinação de lignina e hemicelulose, que se desenvolveu, ao longo de centenas de milhões de anos, exatamente

para protegê-la de agentes externos. Grande parte da dificuldade de obter álcool da celulose consiste, precisamente, em atingir objetivos que estão em contradição com a própria natureza das plantas.

Para entender adequadamente o processo de hidrólise de biomassa, é conveniente lembrar quais são as tecnologias atualmente empregadas para a obtenção de etanol. Trata-se, essencialmente, da fermentação de açúcar – por meio da ação de leveduras –, resultando em etanol e CO_2 . O açúcar é obtido diretamente – caso da cana-de-açúcar – ou por meio da sacarificação (por hidrólise) do amido, no caso do milho.⁴

As leveduras compõem-se em numerosas variedades (cepas) do fungo *Saccharomyces cerevisiae*, utilizadas para esse fim há milhares de anos. Como a ação dessas leveduras não permite concentração de etanol – em solução aquosa – superior a 10%, é preciso eliminar a água por destilação. Esse detalhe é particularmente importante, uma vez que a destilação é muito intensiva em energia. Os processos de obtenção de etanol de biomassa por meio de hidrólise seguem, em linhas gerais, o modelo mostrado na Figura 4.

Figura 4
Obtenção de etanol da biomassa



Fonte: Hamelinck *et al.* (2005).

⁴ A hidrólise (enzimática) do amido é bem mais simples que a da celulose e encontra-se plenamente dominada há várias décadas.

O exame da Figura 4 permite observar que a produção de etanol com base em materiais lignocelulósicos envolve uma série de etapas, das quais pelo menos uma – o pré-tratamento – não é necessária nos processos utilizados atualmente. A extração do etanol de cana-de-açúcar, aliás, não necessita nem mesmo da hidrólise. É razoável supor, portanto, que a obtenção de etanol por meio da hidrólise é intrinsecamente mais difícil e custosa do que as técnicas convencionais com base nas matérias-primas usuais.

A primeira etapa no processamento da biomassa para produção de etanol é o pré-tratamento mecânico ou químico, que visa destruir a estrutura celular das plantas, de modo a permitir as operações posteriores. A Tabela 5 relaciona as principais técnicas que estão sendo desenvolvidas. Cabe observar, como será visto adiante, que essa etapa tem considerável importância do ponto de vista do balanço térmico.

Tabela 5

Processos para pré-tratamento da biomassa para hidrólise

Processo	Descrição	Tempo de reação	Rendimento de xilose*
Físicos			
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160°-260° C) seguido de uma rápida descompressão	1-10 min	45%-65%
Termo-hidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose	30 min	88%-98%

Continua

Tabela 5

Processos para pré-tratamento da biomassa para hidrólise

Processo	Descrição	Tempo de reação	Rendimento de xilose ⁵
Químicos			
Hidrólise ácida	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico ou nítrico, concentrados ou diluídos.	2-10 min	75%-90%+
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose.	40-60 min	70%-80%
Combinados			
Afex (<i>ammonia fiber explosion</i>)	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão.		50%-90%
Explosão de CO ₂	Similar explosão de vapor.		75%

Fonte: Elaborado com base em Hamelinck *et al.* (2005).

* Xilose: forma mais comum de açúcar proveniente da hemicelulose.

Após o pré-tratamento, a biomassa é submetida à separação da lignina e da hemicelulose. A lignina, como já foi mencionado, é muito difícil de ser tratada quimicamente, e seu papel nos processos em desenvolvimento estará limitado, provavelmente, a fornecer energia térmica. Quanto à hemicelulose, pode ser hidrolisada sem maiores problemas com as técnicas hoje disponíveis, como será visto a seguir.

A operação central dos processos em análise é a hidrólise propriamente dita, que possibilita, pela atuação de determinados catalisadores, a quebra das cadeias de polissacarídeos, tendo como resultado moléculas de açúcar. Uma vez obtidos os açúcares, seguem-se as etapas de fermentação e destilação, exatamente como no processo convencional.

As rotas tecnológicas distinguem-se entre si pela natureza do catalisador, que pode ser químico (ácido ou alcalino) ou biológico (enzimas). Conforme será detalhado na quarta seção, sobre a situação atual e as perspectivas das tecnologias de segunda geração, a quase totalidade dos esforços atuais concentra-se no desenvolvimento da hidrólise enzimática.

É fundamental ressaltar que a observação anterior refere-se à hidrólise da celulose, já que a tecnologia para a hidrólise da hemicelulose já é amplamente conhecida e se verifica, frequentemente, em conjunto com a separação da lignina. Ocorre, no entanto, que não se conhecem, até o momento, micro-organismos capazes de fermentar as pentoses – que são o produto dessa hidrólise – em escala industrial. A situação da celulose é oposta: a hidrólise é muito difícil, enquanto a fermentação de seu produto – as hexoses – está difundida, literalmente, há milênios. Essa assimetria no processamento dos constituintes da biomassa representa um dos grandes obstáculos à sua utilização como fonte de etanol.

Gaseificação da biomassa

A gaseificação consiste na conversão, realizada a temperaturas relativamente altas, em gases, principalmente CO₂, H₂, CO e vapor d'água. Em virtude de sua composição, o gás produzido tem poder calorífico bem inferior ao do gás natural, o que torna necessário adotar alguns procedimentos para aproveitar o gás de forma adequada.

O principal emprego do gás proveniente da biomassa é a geração de eletricidade em ciclo combinado, que consiste na queima em turbinas a gás, seguida do emprego dos gases quentes que deixam a turbina para gerar vapor, que aciona uma segunda turbina. O sistema opera com eficiência superior à da queima simples da biomassa para produzir vapor, mas o custo do investimento é bem superior.

O principal objetivo da gaseificação da biomassa é a geração de eletricidade e, dessa forma, a análise mais detalhada do assunto encontra-se fora do escopo do presente artigo. No entanto, o processo permite, por meio de reações entre os componentes do gás, a produção de combustíveis líquidos, que será abordada na seção sobre gaseificação.

Situação atual e perspectivas das tecnologias de segunda geração

Hidrólise

Como já foi visto, a obtenção de etanol de materiais lignocelulósicos envolve processos de elevada complexidade, que englobam diversas operações, entre as quais a hidrólise da celulose. Os processos, portanto, devem ser analisados em sua totalidade, levando em consideração as várias operações e seu nível de integração, ou seja, quais operações são executadas simultaneamente.

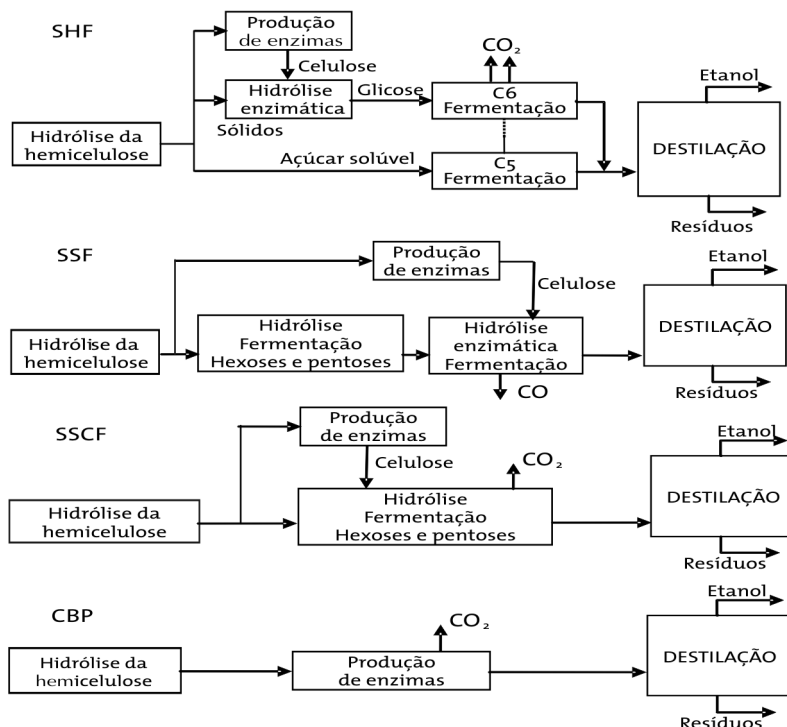
Com o objetivo de facilitar a compreensão adequada das questões mencionadas, serão expostas, a seguir, as principais configurações em desenvolvimento dos processos de hidrólise da biomassa a partir da sigla em inglês.

- **SHF** – *separate hydrolysis and fermentation*: a hidrólise da celulose e a subsequente fermentação da glicose são realizadas em reatores diferentes; a fermentação das pentoses ocorre em outro reator;
- **SSF** – *simultaneous saccharification and fermentation*: como o nome indica, a fermentação da glicose e a hidrólise da celulose são realizadas no mesmo reator; a fermentação das pentoses, no entanto, continua se processando em reator separado;
- **SSCF** – *simultaneous saccharification and cofermentation*: representa um aumento da integração em relação ao SSF, já que a fermentação das pentoses e da glicose ocorre no mesmo reator; e
- **CBP** – *consolidated bio processing*: o máximo de integração é atingido com essa rota, na qual todas as operações de caráter biológico – inclusive a produção de enzimas – são realizadas em um único reator.

A Figura 5 permite visualizar as várias configurações descritas acima. É importante salientar que em todos os casos – inclusive a CBP – a hidrólise da hemicelulose se verifica separadamente.

Figura 5

Processo de hidrólise enzimática – perspectiva de integração



Fonte: Hamelinck *et al.* (2005).

Entre as diversas rotas tecnológicas possíveis para hidrolisar a celulose, destacam-se duas, que concentram a quase totalidade dos esforços de pesquisa e desenvolvimento: a que utiliza ácidos e a que utiliza enzimas como catalisadores, analisadas a seguir.

Hidrólise ácida

O uso de ácidos para hidrolisar a biomassa é relativamente antigo, considerando-se que sua utilização data do fim do século XIX.

O processo foi utilizado na Rússia, em escala industrial, até a década de 1990, com base em resíduos florestais. Em virtude dos altos custos operacionais – devidos, principalmente, à baixa concentração de álcool – e de investimentos, essa modalidade da tecnologia revelou-se antieconômica.

Recentemente, o esforço mais importante no desenvolvimento da tecnologia de hidrólise ácida tem sido o de uma empresa brasileira, a metalúrgica Dedini, cujo interesse decorre de ser um fabricante tradicional – atualmente o maior do mundo – de equipamentos para açúcar e álcool. A aplicação da hidrólise ao bagaço de cana excedente possibilitaria ampliar de forma substancial a produção de álcool e, por conseguinte, as vendas de equipamentos da Dedini.

O processo – que recebeu a denominação de DHR (Dedini Hidrólise Rápida) – está sendo desenvolvido pela empresa desde a década de 1980 e apresenta características técnicas bastante diferentes das de tecnologia soviética, como o uso de solvente orgânico.

Conforme contato realizado em visita à empresa, foi informado que, após uma etapa inicial de pesquisa em escala de bancada, construiu-se uma planta-piloto com capacidade de 100 l/dia de etanol. A planta estava instalada no Centro de Tecnologia Canavieira – CTC⁵ e foi operada em conjunto pela Dedini e por aquela entidade, nos termos de acordo firmado no fim de 1997. A planta-piloto atingiu o estágio de operação em condições de estabilidade termodinâmica, permitindo o desenvolvimento das várias etapas do processo, tais como:

- alimentação contínua;
- filtração e separação de lignina; e
- fermentação do hidrolisado.

⁵ O CTC é uma organização sem fins lucrativos dedicada ao desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira, contando com a participação de cerca de 170 produtores.

Nos termos da classificação utilizada, o processo DHR enquadra-se como SHF. O rendimento médio obtido em mais de 300 corridas oscilou de 60% a 72% em relação ao potencial teórico de transformação da celulose em glicose. Cabe salientar que o processo não inclui a fermentação das pentoses, ou seja, não aproveita a hemicelulose (28% em peso do bagaço seco).

A fase seguinte do processo DHR foi a implantação de uma unidade semi-industrial, com capacidade de 5 mil l/dia de etanol. A unidade, que estava localizada na Usina São Luiz, em Piraçununga (SP), começou a operar em novembro de 2002, e em setembro de 2008 não havia alcançado a definição dos parâmetros de engenharia necessários a uma planta industrial, o que denota que o processo naquela data ainda estava em desenvolvimento.

A comparação entre as rotas ácida e enzimática será feita no item seguinte. É oportuno, no entanto, registrar que as diferenças entre essas rotas restringem-se à hidrólise da celulose, uma vez que a hidrólise da hemicelulose – já plenamente dominada – é realizada pela rota ácida.

Hidrólise enzimática

As enzimas são utilizadas há várias décadas como catalisadores biológicos para a produção de etanol por hidrólise com base no amido. A hidrólise da celulose, entretanto, é muito mais complexa, já que envolve a quebra de polímeros mais resistentes e que estão protegidos por outros materiais resistentes ao ataque químico, como a lignina e a hemicelulose.

As enzimas são proteínas, isto é, moléculas orgânicas complexas, sendo que as usadas em processos industriais são produzidas por micro-organismos, tais como bactérias ou fungos. A primeira

etapa das pesquisas relacionadas à hidrólise da biomassa consiste, portanto, em selecionar os micro-organismos capazes de produzir as enzimas adequadas. Outro caminho, ainda mais difícil, seria produzir os micro-organismos com as características desejadas, por meio de técnicas muito avançadas de manipulação genética, as quais se encontram na fronteira do conhecimento científico e tecnológico.

É preciso considerar que as enzimas devem ser avaliadas do ponto de vista de todo o processo, e não apenas em relação a algumas operações isoladamente. Assim, por exemplo, determinada enzima pode permitir alto rendimento na hidrólise, mas inibir a fermentação, impedindo sua adoção em processos SSF.

As pesquisas dedicadas à hidrólise enzimática tiveram grande impulso nos últimos anos, em função do aumento na demanda por biocombustíveis. Em particular, o governo norte-americano anunciou, em janeiro de 2007, amplo programa de pesquisa de energia da biomassa, dentro do objetivo de reduzir em 20% o consumo de petróleo dos Estados Unidos. O programa prevê investimentos tanto no desenvolvimento da rota bioquímica (hidrólise) quanto da termoquímica (gaseificação).

Como parte do programa, o Departamento de Energia dos Estados Unidos deverá investir US\$ 385 milhões em seis projetos de obtenção de etanol com base em materiais lignocelulósicos, que estão relacionados na Tabela 6. O investimento total deverá atingir US\$ 1,2 bilhão, e o prazo para os projetos alcançarem a capacidade prevista estende-se até 2012. É conveniente observar que os objetivos podem incluir, além da produção de etanol, a de eletricidade e hidrogênio.

Tabela 6

Projetos para obtenção de etanol com base em materiais lignocelulósicos

Empresa	Matéria-prima	Investimento (10 ⁶ US\$)	Capacidade (10 ⁶ l)
Abengoa	Palha de milho e trigo	76	43,0
Alico	Resíduos agrícolas e florestais	33	52,5
Blue Fire	Resíduos vegetais e urbanos	40	72,0
Broin	Resíduos de milho (palha)	80	118,0
Iogen	Resíduos agrícolas	80	68,0
Range Fuel*	Madeira	76	151,5

Fonte: U.S. Department of Energy.

* Processo parcialmente termoquímico.

Posteriormente, outros projetos foram beneficiados pelo aporte de recursos do governo norte-americano. A meta final consiste em desenvolver a tecnologia para assegurar a produção de parte substancial dos 136 bilhões de litros de combustíveis renováveis previstos para 2022. As metas de custo de transformação (ao qual deve somar-se o custo das matérias-primas) são as seguintes:

- US\$ 0,82/galão (ou US\$ 0,22/litro) em 2012; e
- US\$ 0,60/galão (ou US\$ 0,16/litro) em 2017.

Embora os Estados Unidos tenham a liderança, outros países destacam-se na pesquisa dos métodos de hidrólise enzimática, como o Canadá e a Espanha, onde estão sediadas, respectivamente, a Iogen e a Abengoa. A Iogen alega a primazia na operação de uma planta em escala semi-industrial (90 t/dia de biomassa) de etanol de segunda geração.

No que se refere ao Brasil, as pesquisas ainda se encontram em estágio inicial. Formou-se, para esse fim, uma rede que conta com 18

universidades e centros de pesquisas, coordenada pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Algumas dessas instituições desenvolvem projetos próprios, como o CTC. Além disso, a Petrobras, como parte de sua atuação estratégica na área de biocombustíveis, também está desenvolvendo a tecnologia de hidrólise enzimática.

A tecnologia de hidrólise de celulose situa-se em seus estágios iniciais. Conforme já foi mencionado, não há, em qualquer lugar do mundo, plantas de dimensões compatíveis com a produção em escala comercial. As informações a respeito dos parâmetros do processo – como os rendimentos atingidos – devem ser vistas com cautela, pois se baseiam em extrapolações de plantas-piloto. O mesmo se aplica, de forma mais acentuada, às informações de custo. É preciso considerar, ainda, que tais informações, quando disponíveis, são divulgadas com muita parcimônia, já que envolvem segredos industriais.

Um dos principais obstáculos para a produção de etanol de biomassa é a fermentação das pentoses. De fato, enquanto a fermentação das hexoses processa-se rotineiramente há milhares de anos, ainda não está plenamente dominada a tecnologia de fermentação das pentoses em escala industrial. Isso significa que, no momento, não há certeza quanto à possibilidade de aproveitamento da hemicelulose para a produção de etanol.⁶

No que se refere à eficiência da hidrólise da celulose, as estimativas disponíveis são de que é possível conseguir de 75% a 80% na configuração SHF. Isso significa, por exemplo, que uma tonelada de bagaço seco (37% de celulose) permitiria a obtenção de 300 a 350 litros de etanol (considerando 90% de eficiência da fermentação da glicose).

A Tabela 7 procura projetar a evolução de alguns dos principais parâmetros de processo no curto, médio e longo prazos. Mais uma vez, é oportuno dizer que, como se trata de estimativas a respeito e

⁶ Segundo a opinião de técnicos do CTC, a fermentação das pentoses será economicamente viável dentro de aproximadamente cinco anos.

de tecnologias em desenvolvimento, devem ser analisadas com as devidas precauções.

Tabela 7
Evolução dos parâmetros do processo de hidrólise

	Curto prazo (5 anos)	Médio prazo (10 a 15 anos)	Longo prazo (> 20 anos)
Integração de processo	SSF	SSCF	CBP
Fermentação da xilose* (%)	80-92	80-90	92-95
Fermentação da glicose** (%)	90-95	90-95	92-95
Fermentação de outros	80-92	90	92-95
Pré-tratamento	Ácido diluído	Explosão a vapor	LHW

Fonte: Hamelinck *et al.* (2005).

* Forma mais frequente de pentose.

** Forma mais frequente de hexose.

Em face das circunstâncias mencionadas, é fácil entender que as estimativas de custos futuros caracterizam-se por uma incerteza ainda maior do que as de rendimento físico. De fato, como as tecnologias em questão ainda não atingiram o estágio industrial, prever a evolução dos custos operacionais e, principalmente, a dos custos de investimento significa tentar antecipar o detalhamento de processos que ainda estão em escala de laboratório.

Tabela 8
Custos estimados de etanol de biomassa

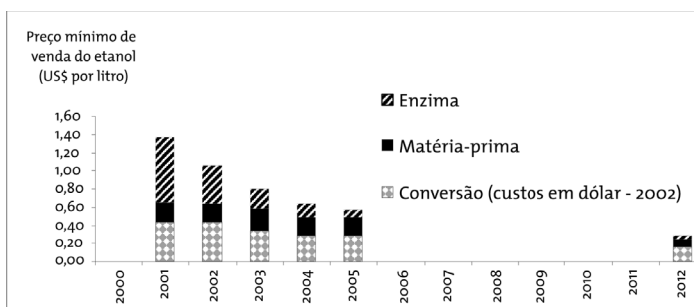
Parâmetro	Custo
2004 (Europa)	€ 0,82 a 1,08
Curto prazo	€ 0,53
Médio prazo	€ 0,34
Longo prazo	€ 0,22

Fonte: Hamelinck *et al.* (2005).

A projeção apresentada na Tabela 8, portanto, deve ser vista com a cautela adequada a esse tipo de exercício. Dos custos estimados, cerca de 10% correspondem às matérias-primas, 40% ao investimento e 50% à transformação industrial propriamente dita. O Gráfico 3 apresenta outra estimativa dos custos futuros, bem como sua evolução histórica.

Gráfico 3

Evolução dos custos da hidrólise enzimática



Fonte: National Renewable Energy Laboratory – NREL.

Ao analisar a futura evolução da hidrólise enzimática, é importante ter presente o comportamento dos custos propriamente energéticos. Em outras palavras, os processos industriais intensivos em energia deverão ser particularmente afetados pela provável elevação dos preços dos combustíveis fósseis. Pelo menos duas etapas do processo de hidrólise exigem quantidades expressivas de energia: o pré-tratamento e a destilação (a concentração de etanol após a fermentação é de 2%, em comparação com 8% a 10% na fermentação convencional). Os valores da tabela, portanto, podem ser classificados como moderadamente otimistas, principalmente no que tange aos prazos mais longos.

Os custos projetados para o longo prazo, por outro lado, são da mesma ordem de grandeza que os atingidos, na atualidade, na produção do etanol de cana-de-açúcar no Brasil (US\$ 0,40/l).

Isso significa que, mesmo superados os consideráveis obstáculos técnicos e econômicos já relatados, o etanol brasileiro, produzido dentro das condições atuais, seria competitivo com o proveniente da hidrólise pelo menos até a década de 2030.

À luz da discussão anterior, torna-se possível questionar o papel decisivo atribuído a alguns dos aspectos do processo de hidrólise, em especial os que dizem respeito às enzimas. De fato, é muito difundida a percepção de que a viabilização desse processo depende da disponibilidade de determinadas enzimas capazes de hidrolisar a celulose com alto rendimento e baixo custo. O principal esforço de pesquisa e desenvolvimento, dessa forma, consistiria em selecionar o conjunto de enzimas mais adequado.

A seleção das enzimas, porém, representa apenas uma etapa – embora importante – do desenvolvimento da tecnologia de hidrólise. Assim, por exemplo, se não se dispuser de micro-organismos capazes de fermentar as pentoses, o rendimento da biomassa para produzir etanol será bem menor, de acordo com a matéria-prima utilizada.

A Tabela 8 mostra, além disso, que o peso do investimento no custo médio de produção é superior ao das enzimas. Pode-se mesmo sustentar que a viabilização da hidrólise dependerá dos seguintes fatores:

- disponibilidade de matérias-primas abundantes, baratas e com pouco uso alternativo;
- existência de técnicas de fermentação das pentoses;
- minimização dos custos energéticos; e
- aumento na integração de processo (evolução do SHF em direção ao SSCF ou CBP).

O último fator talvez seja o mais importante, em face do potencial para reduzir o custo de capital. A maior contribuição de novas enzimas para o avanço da tecnologia residirá, provavelmente, em permitir a

realização de diferentes operações no mesmo reator, isto é, aumentar a integração do processo.

As conclusões da argumentação desenvolvida acima podem ser comprovadas pelo exame do Gráfico 3, que mostra a evolução histórica dos custos da hidrólise de biomassa nos Estados Unidos, assim como as metas futuras do governo norte-americano para esses custos. É interessante observar a importância, para o alcance dessas metas, da redução do custo das matérias-primas.

Apesar das múltiplas dificuldades apontadas, há razões sólidas para supor que a rota enzimática será a preferida, já que os problemas para o desenvolvimento da rota ácida são ainda maiores. Efetivamente, na opinião de diversos especialistas, é pequeno o incremento potencial nos rendimentos já conseguido na hidrólise ácida – cerca de 75% –, ao contrário do que ocorre com a enzimática. O mesmo se verifica quanto ao custo do capital, relativamente elevado por causa do caráter agressivo do ácido, que exige equipamentos resistentes.

Gaseificação

Em contraste com o que ocorre com a hidrólise enzimática, a tecnologia de gaseificação da biomassa não depende do avanço da pesquisa científica básica. Isso não significa, entretanto, que o processo esteja inteiramente dominado, uma vez que persistem diversos desafios a serem resolvidos, entre os quais se destacam os seguintes:

- manuseio e alimentação da biomassa;
- limpeza do gás (principalmente quanto ao alcatrão);
- aperfeiçoamento da tecnologia de ciclo combinado; e
- aperfeiçoamento de catalisadores (para a produção de combustíveis líquidos).

Atualmente, estão em operação algumas unidades de demonstração, ou seja, em escala semi-industrial, nos Estados Unidos, na Finlândia e no Brasil (projeto SIGAME, que não teve sua implantação concluída por questões relativas ao preço da eletricidade gerada). A dimensão típica de tais unidades está na faixa de 30 a 40 MW de potência, o que corresponde a cerca de 50 a 70 mil t/ano de biomassa.

A complexidade técnica dos gaseificadores – imposta pelas características intrínsecas da biomassa – implica altos custos de investimento, os quais, por sua vez, tornam necessário o emprego de gaseificadores de grande porte. Isso traz problemas de operação, em virtude da natureza dispersa da biomassa. Ainda assim, é provável que essa tecnologia seja utilizada, em escala industrial, dentro de cinco a dez anos, pelos motivos citados na introdução.

Embora o principal objetivo da gaseificação seja a geração de eletricidade, é possível utilizá-la para a produção de combustíveis líquidos, tais como:

- metanol;
- DMEC (dimetil-éter); e
- hidrocarbonetos.

Os líquidos de maior importância são os hidrocarbonetos, que podem ser utilizados sem transformações adicionais, já que são praticamente idênticos aos derivados de petróleo (por exemplo, gasolina e óleo diesel).

A composição dos líquidos, bem como sua participação nos produtos da gaseificação, depende da natureza da biomassa, do tipo de gaseificador e das condições de operação. Supondo a superação dos problemas tecnológicos envolvidos, seria possível obter, de uma tonelada de biomassa seca, o seguinte:

- 57 litros de gasolina;
- 80 litros de óleo diesel; e
- 880 k de eletricidade.

Com as ressalvas devidas a processos ainda distantes das escalas industriais, especialistas no assunto estimam que os custos dos combustíveis Fischer-Tropsch seriam da ordem de US\$ 0,55/l, ou seja, seriam competitivos com petróleo a cerca de US\$ 80 o barril.

O processo de obter hidrocarbonetos com base nesses gases, conhecido como Fischer-Tropsch, foi usado extensamente na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, e na África do Sul, durante as sanções motivadas pelo *apartheid*.⁷ Tal utilização, no entanto, baseava-se na gaseificação do carvão mineral, que apresenta obstáculos muito menores do que a biomassa.

Potencial de produção da biomassa

Para avaliar as potencialidades da biomassa, é preciso levar em conta a diferença de enfoque, no Brasil e nos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE, no que se refere aos biocombustíveis de segunda geração. No Brasil, em função da situação relativamente confortável quanto aos derivados de petróleo e à abundância de etanol, a segunda geração é vista sob o prisma do aproveitamento da biomassa residual da produção de etanol convencional. A ótica dos países desenvolvidos é muito mais abrangente e corresponde, em linhas gerais, à necessidade de superar as limitações da oferta de biocombustíveis convencionais.

⁷ A sul-africana Saso é a única empresa no mundo a utilizar esse processo em escala industrial na atualidade.

A biomassa disponível de cana é constituída pelo bagaço que excede o necessário à operação da usina e pela palha. Deve-se considerar que o bagaço pode ser usado para produzir eletricidade e que parte da palha é necessária à conservação do solo.

Os cenários apresentados na Tabela 9 baseiam-se na premissa de aproveitamento de 140kg/t de bagaço e, igualmente, 140 kg/t de palha. Cabe salientar que o bagaço e, até certo ponto, a palha têm uso alternativo como fonte de energia elétrica e que, portanto, os cenários podem revelar-se otimistas, a depender do preço da eletricidade. O etanol atribuído à hidrólise é inferior ao da Tabela 9, já que uma parcela maior da biomassa é destinada à geração de eletricidade.

Tabela 9

Cenários projetados para hidrólise de bagaço

Destilaria autônoma	Etanol proveniente da hidrólise	
Excedente de bagaço: 140 kg/t de cana	(1) 60% das hexoxes, 0% das pentoses: 232 m ³ /dia	(4) 85% das hexoxes, 0% das pentoses: 326 m ³ /dia
Excedente equivalente de palha: aproximadamente 140 kg/t de cana	(2) 80% das hexoxes, 0% das pentoses: 317 m ³ /dia	(5) 95% das hexoxes, 85% das pentoses: 502 m ³ /dia
Álcool proveniente dos açúcares: 1.037 m ³ /dia	(3) 80% das hexoxes, 85% das pentoses: 444 m ³ /dia	
	Hidrólise ácida	Hidrólise

Fonte: Rossell (2006).

O exame da Tabela 9 não permite conclusões definitivas em face das grandes incertezas envolvidas, do ponto de vista não só tecnológico como também comercial. É conveniente assinalar, ainda assim, que a gaseificação pode revelar-se mais vantajosa, dependendo da relação de preços entre eletricidade e combustíveis líquidos no futuro.

Para dimensionar o potencial global da produção de biocombustíveis, é conveniente partir do conceito de produção primária líquida (em inglês, *net primary production* – NPP). Trata-se da quantidade total de biomassa que é acrescentada, anualmente, ao conjunto de ecossistema da Terra, ou seja, o total de biomassa que pode ser consumido (por exemplo, pela humanidade) em condições sustentáveis. A média das estimativas para a NPP terrestre situa-se em torno de 120 bilhões de toneladas de biomassa seca por ano.

A quantificação da parcela da NPP apropriada pela humanidade está sujeita a muita controvérsia. Para fins deste artigo, será considerada como 20% do total, o que não está distante da média das estimativas. Levando em conta o aumento projetado da população e do consumo *per capita*, é razoável supor que a parcela mencionada atinja 30%, no longo prazo. Os 70% remanescentes, por sua vez, se dividiriam entre a produção de biocombustíveis (30%) e a preservação necessária à manutenção de um nível mínimo de biodiversidade (40%).

Considerando uma composição média de 40% de celulose e 20% de hemicelulose, seria possível obter os seguintes volumes de etanol:

- celulose: $36 \times 10^9 \text{t} \times 40\% = 14 \times 10^9 \text{ t}$ de hexoses = $6,3 \times 10^6 \text{ m}^3$ de etanol;
- hemicelulose: $36 \times 10^9 \times 20\% = 7,2 \times 10^9 \text{t}$ de pentoses = $2,91 \times 10^6 \text{ m}^3$ de etanol.

Na hipótese de a tecnologia de hidrólise estar disponível, portanto, seria possível produzir cerca de nove bilhões de m^3 de etanol por ano, que equivalem, em termos energéticos, a 45 bilhões de barris de petróleo, isto é, cerca de 150% da produção atual.

Se a mesma quantidade de biomassa fosse submetida à gaseificação, seria possível obter aproximadamente quatro bilhões de m^3 de hidrocarbonetos, equivalentes a 25 bilhões de barris de petróleo.

Cabe lembrar que a gaseificação, em virtude das características já mencionadas anteriormente, apresenta maiores perspectivas de êxito, a médio e longo prazos, que a hidrólise.

Os cenários traçados acima devem ser vistos como um mero esboço. Assim, além da enorme incerteza das estimativas em si, não foram considerados os custos energéticos – bastante expressivos – envolvidos na produção de energia com base na biomassa. Com essas ressalvas, pode-se admitir que o potencial de produção de biocombustíveis de segunda geração é da mesma ordem de grandeza que a produção atual de petróleo.

Conclusões

O consumo de biocombustíveis, em particular do etanol, cresceu de forma muito acentuada nos últimos anos, em face da necessidade de mitigação do efeito estufa. Até o presente, os biocombustíveis têm sido utilizados fundamentalmente – à exceção do Brasil – como aditivos aos combustíveis de origem fóssil. Essa utilização é compatível com o volume de produção que pode ser proporcionado pela agricultura convencional.

Tal produção, no entanto, será insuficiente, na hipótese de ser necessária a substituição dos combustíveis fósseis, em função do agravamento do aquecimento global ou da própria escassez de petróleo. Seria essencial, portanto, a disponibilidade de combustíveis de segunda geração, ou seja, que aproveitem, por meio de tecnologias avançadas, a parcela da biomassa que não tem uso alternativo.

Entre as tecnologias de segunda geração, as mais desenvolvidas são as relativas ao etanol obtido por hidrólise e à gaseificação, ambas partindo de materiais lignocelulósicos. As duas tecnologias ainda não atingiram a escala industrial, o que depende da superação de diversos obstáculos tecnológicos.

A julgar pelas informações disponíveis – que se revestem de grande incerteza –, os custos de produção do etanol de segunda geração serão relativamente elevados e provavelmente superiores aos do etanol de cana-de-açúcar produzido no Brasil. A competitividade do País como produtor de biocombustíveis não deverá, portanto, ser prejudicada de forma significativa.

Adicionalmente, considerando-se as características do bagaço da palha da cana-de-açúcar, sobretudo sua abundância e disponibilidade, é possível inferir que, uma vez consolidada a tecnologia de hidrólise, o Brasil consiga aumentar ainda mais a produtividade agroindustrial da cadeia sucroalcooleira e, com isso, incrementar a sua competitividade.

Finalmente, é conveniente observar que, mesmo que o etanol de segunda geração seja viável técnica e economicamente, será muito difícil a substituição total dos combustíveis fósseis de forma sustentável e com a preservação de um mínimo de biodiversidade.

Referências

AJTAY, G. L. *et al.* **Terrestrial primary production and phytomass**. Disponível em: <http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope13/chapter05.html>.

BAUDEL, H. M. **Pré-tratamento e hidrólise**. III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para Produção de Etanol, São Paulo, dez. 2006.

BON, E. P. S. **Ethanol production via enzymatic hydrolysis of sugar-cane bagasse and straw**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Química, jan. 2008.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **El estado mundial de la agricultura y la alimentación: bio-combustibles – perspectivas, riesgos y oportunidades**. Roma: FAO, 2008.

FAVERET FILHO, P. S. C.; MILANEZ, A. Y.; ROSA, S. E. S. Perspectivas para o etanol brasileiro. **BNDES Setorial**, n. 27, Rio de Janeiro, mar. 2008.

FINGUERUT, J. **Caracterização do material lignocelulósico**. III Workshop sobre Hidrólise para Produção de Etanol, São Paulo, dez. 2006.

GLOBAL CHANGE. **The flow of energy: primary production to higher trophic levels**. Disponível em: <http://globalchange.umich.edu/global-change1/current/lectures/kling/energyflow/ener...>

HABERL, H. *et al.* **Human appropriation of net primary production (HANPP)**. International Society for Ecological Economics, 2007.

HAMELINCK, C. N. *et al.* Etanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term. **Biomass and Bioenergy** 28 (2005), 384-410. Disponível em: http://www.star-info/pdf/bdocs/transport/Bioethanol_Biomass.pdf.

HORTA NOGUEIRA, L. A. *et al.* **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2006**. Paris: IEA, 2007.

OCDE-FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2008-2017**. Paris: OCDE-FAO, 2008.

Relatório final. III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para Produção de Etanol, São Paulo, dez. 2008.

RAJAGOPAL, D. *et al.* Challenge of biofuel: filling the tank without emptying the stomach? **Environmental Research Letters**, 2, 30, 2007.

RAJAGOPAL, D.; ZILBERMAN, D. **Review of environmental, economic and policy aspects of biofuels**. World Bank Policy Research Working Paper 4341. Washington, D.C., Banco Mundial.

ROSA, S. E. Silveira da. O debate recente sobre o pico da produção mundial de petróleo. **Revista do BNDES**, v. 14, n. 28, p. 171-200, dez. 2007.

ROSSELL, C. E. **Fermentação do hidrolisado**. III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para Produção de Etanol, São Paulo, dez. 2006.

_____. **Projeto programa de pesquisa em políticas públicas**. II Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para Produção de Etano, 2008.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **DOE selects six cellulosic ethanol plants for up to \$385 million in federal funding**. Disponível em: <http://www.energy.gov/print/4827.htm>.

_____. **Biomass Multi-Year Program Plan**. Disponível em: http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs_program_mypp.pdf.

VON BRAUN, J. **Food prices, biofuels and climate change**. Apresentação em PowerPoint, fev. 2008.

WALTER, A. **Gaseificação da biomassa**. Apresentação em PowerPoint, mar. 2008.

Entrevistas

Jaime Finguerut (CTC): maio de 2008.

Luiz Augusto Horta Nogueira (Universidade Federal de Itajubá):
julho de 2008.

Lydia Sant'anna (Petrobras): agosto de 2008.

Paulo Soares (Dedini Indústrias de Base): maio de 2008.