

**INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE – CAMPUS ARAQUARI
ANDRÉ LUÍS SALES, EDENILSON BARBOZA DALLA VECCHIA,
GABRIEL MORÁS RAVANELLO, MURILO GABRIEL VERPLOTZ**

**PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR
DE CASCA DO PINHÃO**

ARAQUARI

2018

**ANDRÉ LUÍS SALES, EDENILSON BARBOZA DALLA VECCHIA,
GABRIEL MORÁS RAVANELLO, MURILO GABRIEL VERPLOTZ**

**PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR
DA CASCA DO PINHÃO**

Texto final do Projeto de Iniciação Científica Integrada PIC-
QUÍMI apresentado ao Instituto Federal Catarinense – Campus
Araquari como parte complementar à matriz curricular do Curso
Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

ARAQUARI/SC

2018

RESUMO

Atualmente diversas questões estão sendo discutidas em relação à produção e o desenvolvimento de novas fontes de energia. O principal motivo referente à essa discussão é o desenvolvimento acelerado aliado com as preocupações relacionadas ao meio ambiente, além do esgotamento da principal fonte de energia proveniente de combustíveis fósseis. Tais preocupações fizeram com que os pesquisadores buscassem novas formas de obtenção de energia. Um combustível promissor é o etanol de segunda geração que é produzido a partir de materiais lignocelulósicos consideradas resíduos, como por exemplo, o bagaço da cana-de-açúcar, a palha do arroz e a palha do milho. Um material como potencial para a produção de etanol é a casca do pinhão que é uma semente da árvore *Araucaria angustifolia*, espécie nativa da região sul do Brasil, em que sua polpa é uma iguaria muito popular em algumas regiões porém a sua casca é um resíduo sem valor econômico. Cientes da grande importância de uma fonte de energia renovável e limpa, neste projeto buscou desenvolver uma metodologia para produção de etanol de segunda geração a partir da casca do pinhão. Desenvolveu-se no projeto uma metodologia com inspiração inicial o processo de produção de etanol utilizando o bagaço da cana-de-açúcar, que também é um material lignocelulósico. Hidrolisou-se o material por via ácida, com finalidade de possibilitar a fermentação e após o processo fermentativo, foi utilizada um método qualitativo para averiguar a presença de etanol. Foi possível com este trabalho constatar a produção de etanol de segunda geração a partir da casca de pinhão.

Palavras chaves: Etanol, Metodologia, Produção, Casca do pinhão

ABSTRACT

Currently diverse questions are being argued in relation to the production and the development of new power plants. The main referring reason to the this quarrel is the sped up development ally with the concerns related to the environment, beyond the exhaustion of the main power plant proceeding from fossil fuels. Such concerns had made with that the researchers searched new forms of energy attainment. A promising fuel is ethanol of second generation that is produced from lignocellulosic materials considered residues, as for example, the bagasse of the cane-of-sugar, the straw of the rice and the straw of the maize. A material as potential for the production of ethanol is the rind of the nut that is a seed of *Araucaria angustifolia* tree, native species of the south region of Brazil, where its pulp is a seed very popular in some regions however its rind is a residue without economic value. Cliente of the great importance of a renewable and clean power plant, in this project it searched to develop a methodology for production of ethanol of second generation from the rind of the nut. A methodology with initial inspiration was developed in the project the process of production of ethanol using the bagasse of the cane-of-sugar, that also is a lignocellulosic material. Hydrolyzed the material for saw acid, with purpose to make possible the fermentation and after the process fermentative, was used a qualitative method to inquire the presence of ethanol. It was possible with this work to evidence the production of alcohol of second generation from the nut rind.

Keywords: Ethanol, Methodology, Production, Pinion bark

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da celulose.....	12
Figura 2: Estrutura dos monossacarídeos que formam a hemicelulose.....	13
Figura 3: Soluções com dicromato de potássio.....	16

SUMÁRIO

1 TEMA.....	6
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	6
2 OBJETIVO GERAL.....	7
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
3 INTRODUÇÃO.....	8
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
4.1 PINHÃO.....	9
4.2 PRODUÇÃO DE ETANOL.....	10
4.2.1 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO	11
4.3 HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	12
5 METODOLOGIA	15
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
7 CONCLUSÃO.....	17
8 REFERÊNCIA.....	18

1 TEMA:

Produção de etanol de segunda geração a partir da casca do pinhão

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Desenvolvimento de uma metodologia adequada para a produção de etanol de segunda geração, utilizando como matéria prima a casca do pinhão.

2 OBJETIVO GERAL:

Desenvolver um método para produção do etanol de segunda geração a partir da casca do pinhão.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Com a utilização da metodologia desenvolvida produzir etanol de segunda geração.

Avaliar o potencial da utilização da hidrólise ácida para disponibilizar os açúcares fermentáveis.

Fermentar o material hidrolisado por meio da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Recorrendo a um método qualitativo, analisar a produção de etanol.

3 INTRODUÇÃO

Questões econômicas, geopolíticas e ambientais levaram diversos pesquisadores a direcionarem seus esforços para desenvolver novas fontes de energia. Atualmente, já existem algumas maneiras de se obter energia limpa e renovável, proveniente de fontes distintas do combustível fóssil, como a energia solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica e a biomassa, que pode ser utilizada como fonte de eletricidade e biocombustíveis, sendo um exemplo o etanol de segunda geração (etanol 2G), produzido a partir de matéria lignocelulósica. A produção do etanol 2G, além de promissora, apresenta diversas vantagens em sua produção, entre elas o uso de resíduos que seriam descartados e que agora podem ser usados para aumentar consideravelmente o percentual de produção do etanol, bem como ser menos prejudicial ao meio ambiente. (RAÍZEN,2014).

Um material lignocelulósico com potencial para ser utilizado na produção de etanol 2G é a casca do pinhão, semente da Araucária ou pinheiro brasileiro. As araucárias são plantas gimnospermas, cujas sementes são conhecidas como pinhão, e possuem um grande papel econômico e cultural na região sudeste e principalmente na região sul do Brasil. O pinhão, como uma semente de alto valor nutritivo, está presente na receita de vários pratos típicos de Santa Catarina, ou simplesmente assado ou cozido sozinho. Apesar desta iguaria ser muito apreciada na culinária local e possuir altos valores nutricionais, a mesma apresenta um tegumento (casca) muito rígido e de difícil degradação, que simplesmente se torna um resíduo sem utilidade comercial (SAMPAIO, 2016), mas que pode ser vista como uma biomassa lignocelulósica com potencial para ser convertida em biocombustíveis de segunda geração.

Considerando a grande importância do etanol de segunda geração acompanhado do reaproveitamento de resíduos que antes não possuíam qualquer importância econômica, o intuito foi desenvolver, no presente trabalho, uma metodologia para a produção de etanol usando como matéria prima a casca do pinhão. Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre este tema; portanto, para isto, foi utilizado como inspiração inicial o processo de produção de etanol com o bagaço da cana-de-açúcar, que também é um material lignocelulósico, e é um processo de produção de etanol de segunda geração já bastante estudado no Brasil. Buscou-se com este trabalho avaliar, especificamente, o potencial da utilização da hidrólise com soluções aquosas diluídas de ácidos seguida de fermentação na bioconversão da casca do pinhão.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 PINHÃO

O pinhão é o nome dado à semente da árvore *Araucaria angustifolia*, uma espécie pertencente à mata atlântica e que ocorre nas regiões sudeste e sul do Brasil (Rezende, 2016). Possui grande importância para a biodiversidade da floresta ombrófila mista (nome dado ao conjunto vegetacional onde ela ocorre (FILHO *et al.* 2011). A madeira *A. angustifolia* foi umas das principais madeiras destinadas à exportação nos anos 90, e aliada ao fato dela ser propícia a indústria papelreira, por conter altos índices de celulose e lignina, fez com que entrasse na lista de espécies em risco de extinção registrado pelo Ministério do Meio Ambiente (REZENDE, 2016). Amarante et al (2007) relatam que houve um grande incentivo governamental para preservar a espécie, além de incentivar o seu cultivo, apresentando potencial para se tornar uma fonte de renda e tornando-se assim, de grande importância econômica para a região sul do Brasil (Guerra et al., 2000 apud REZENDE, 2016)

A parte comestível do pinhão é a polpa, rica em reservas energéticas, principalmente amido 54,7% e aminoácidos em geral (EMBRAPA, 2013). Porém, o tegumento do pinhão, cerca de 22% da massa da semente (REZENDE, 2016), é muito rígido e de difícil decomposição devido à alta concentração de lignina, tornando-se um resíduo alimentar. Mendonça et al (2014) realizou a caracterização da casca do pinhão quanto aos constituintes lignocelulósicos, obtendo os seguintes resultados: 32,43% de lignina, 35,16% de celulose e 14,83% de hemicelulose, concluindo que a grande porcentagem de lignina ressalta o potencial da casca do pinhão para fins energéticos. Rezende (2016) também caracterizou a casca do pinhão, chegando a resultados semelhantes, a despeito do teor de celulose: 36,53 % de lignina, 26,93 % de celulose e 13,75 % de hemicelulose.

4.2 PRODUÇÃO DE ETANOL

A produção do etanol, começa em meados do século XII, juntamente com as melhorias na “arte da destilação”. Nesse período, o álcool já era utilizado para diversos fins, principalmente para a fabricação de medicamentos e para a confecção de pigmentos (ROEHR, 2001 apud CINELLI, 2012). No entanto, o interesse na produção de etanol era baixo, pois não se tinha conhecimento da importância do álcool como combustível, portanto os governos só começaram a tomar ações dirigidas a produção de etanol no início do século XX, devido a preocupação no desenvolvimento de energias renováveis, uma vez que o combustível a base de petróleo é muito agressivo ao meio ambiente e é uma fonte de provável esgotamento (BASTOS, 2007). Manochio (2014) destaca o etanol como alternativa, pois pode ser produzido através de biomassa e possui grande potencial econômico e ambiental, além de substituir os combustíveis fósseis, ele reduz as taxas de gases de efeito estufa lançados na atmosfera. Segundo Felipe *et al* (2010), as emissões gasosas provenientes da queima do etanol são de ordem 60% menores quando comparado a proveniente da queima da gasolina. Ou seja, o etanol é vantajoso em diversos aspectos, podendo ser considerado ecologicamente correto pois o cultivo de sua matéria-prima reduz a quantidade de gás carbônico no ambiente através da fotossíntese da própria matéria (PETROBRAS, 2013).

O álcool pode ser obtido através de diversos métodos, que podem ser divididos em três: por via destilatória, por via sintética e por via fermentativa. A via fermentativa é a mais importante neste setor e, dependendo da matéria-prima utilizada, é classificada em três fases: etanol de primeira (1G), segunda (2G) e terceira geração (3G). O etanol de primeira geração é obtido a partir da fermentação dos açúcares fermentáveis já disponíveis na biomassa. Contrapondo o etanol de primeira geração, o de segunda geração é produzido a partir de biomassa lignocelulósica, presente em resíduos de origem vegetal, sendo necessário tratamento anterior da matéria-prima para disponibilizar os açúcares fermentáveis; por sua vez, o de terceira geração é obtido de microalgas, porém ainda há poucos estudos na área, apesar de se demonstrar uma promissora fonte de energia. (LIMA et al. 1975).

4.2.1 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

O etanol de segunda geração é produzido a partir de biomassa lignocelulósica. Através de pré-tratamentos químicos e enzimáticos, a hidrólise da celulose e da hemicelulose fornece carboidratos (hexoses e pentoses), que posteriormente são convertidos em etanol pela ação de micro-organismos fermentadores (SANTOS, 2012). O consumo integral do resíduo lignocelulósico é uma alternativa de produção de energia menos poluente que os combustíveis fósseis (SILVA; SERRA 2016).

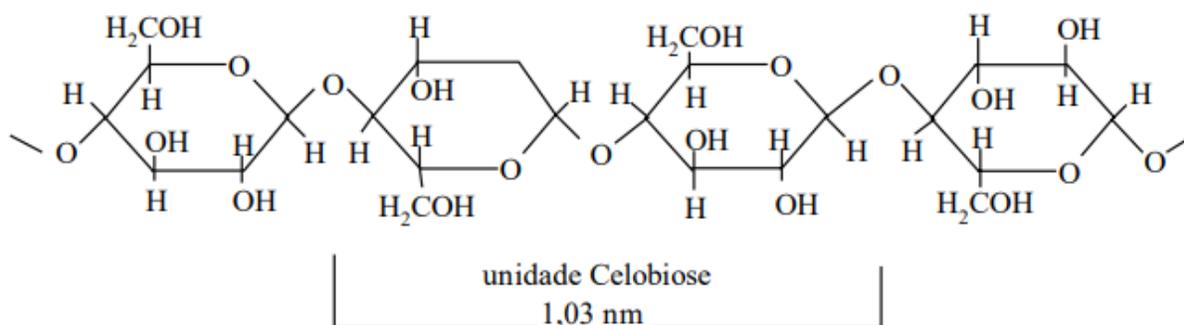
Nesse processo são empregados resíduos como aparas de madeira, bagaço de cana ou sabugo de milho como matéria-prima na produção do bioetanol. Uma grande vantagem na utilização destas matérias-primas é o fato de reduzir a competição entre biocombustíveis e alimentos, produzindo, no caso do aproveitamento do bagaço de cana, mais etanol por área plantada. Outra vantagem é o barateamento da produção do etanol (CAMARGO, 2007). A produção de etanol lignocelulósico ainda não é economicamente viável, e demanda de grandes iniciativas para desenvolver a prática e torná-la competitiva em relação ao etanol de primeira geração, porém a produção de etanol 2G possui outros benefícios como o aumento da fabricação em até 50% sem ampliar a área de cultivo e utilização de insumos já disponíveis nas unidades, apresentando assim uma vantagem logística. (RAÍZEN ,2014)

Na produção do etanol, o micro-organismo mais empregado na fermentação alcoólica é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, devido à sua capacidade de assimilar facilmente a glicose da cana ou a celulose proveniente das biomassas residuais (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008). A técnica enzimática é mais comum devido ao fato que a bactéria na fermentação do caldo de cana e de outros meios com sacarose, forma polissacarídeos, que aumentam a viscosidade do meio de fermentação, e de sorbitol, um produto da redução da frutose que diminui a eficiência da conversão de sacarose a etanol (LEE; HUANG, 2000).

4.3 HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos representam uma das mais abundantes e subutilizadas fontes de carbono do mundo. Tais materiais, decorrentes da agricultura, florestas, resíduos do reflorestamento e processamento de frutas e vegetais são constituídos quimicamente por três componentes básicos: celulose, hemicelulose e lignina. (CANETTIERI, 2004). Segundos dados obtidos por Rodrigues (2007), os materiais lignocelulósicos são fontes de energia renováveis, seu valor da composição da biomassa varia em relação da espécie, porém em média se tem 40% de celulose, 15-26% de hemicelulose e 22-30% de lignina por massa em base seca. A celulose é um polímero linear de alto peso molecular formada de unidades de D-glicose unidas por ligações β -1-4 e podem aparecer como um material altamente cristalino. Em sua estrutura, duas unidades de glicose adjacente são ligadas pela eliminação de um molécula de H_2O entre seus grupos hidroxílicos no carbono 1 e carbono 4 (FENGEL; WEGENER,1989)

Figura 1- Estrutura da celulose.

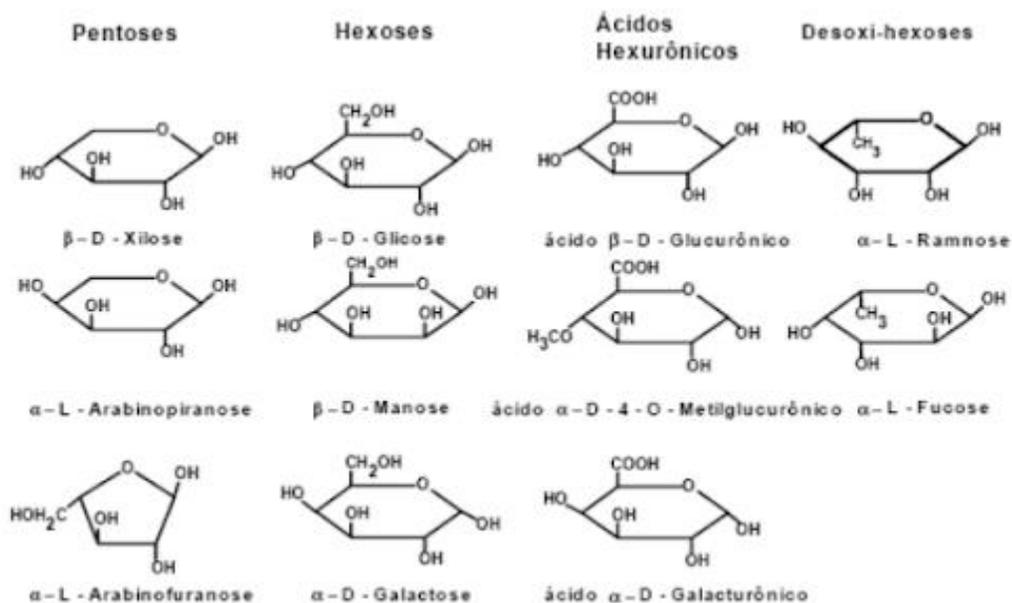


Fonte:Hickert (2014)

A hemicelulose é um heteropolímero, possui muitas ramificações sendo constituída por diferentes carboidratos como a xilose, arabinose, manose, galactose, glicose e ácidos urônicos. (Figura 2). Dependendo da predominância do tipo de açúcar, as hemiceluloses podem ser chamadas de arabino-xilanas, mananas, glucanas ou galactanas. Esses açúcares contém cinco ou seis carbonos em sua estrutura e são unidos por ligações glicosídicas do tipo 1-3, 1-4 e 1-6, quase sempre acetiladas, formando uma estrutura fraca e hidrofílica que serve como uma conexão entre a lignina e as fibras de celulose, conferindo também rigidez ao complexo celulose-hemicelulose- lignina (CHANDEL, et al.,

2011; STAMBUK, et al., 2008 apud HICKERT, 2014).

Figura 2: Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses.



Fonte: Hickert (2014).

A lignina é uma macromolécula tridimensional composta basicamente por unidades de fenilpropano que possui uma estrutura polifenólica complexa, não completamente conhecida e que não é convertida em açúcares fermentescíveis (FENGEL; WEGENER, 1989). A lignina é o principal material estrutural que confere a rigidez à parede celular, também é mais resistente a ataques biológicos do que os outros dois polímeros anteriormente citados, que assim compõem a biomassa lignocelulósica (GHAFFAR; FAN.,2013 apud SIQUEIRA, 2015). A hidrólise é apontada como a rota com maior potencial de promover o incremento da produção de etanol (sem expandir a fronteira agrícola), bem como aumentar a eficiência de conversão da energia primária da cana-de-açúcar. Nessa etapa, a celulose é convertida em glicose, que pode ser catalisada por ácidos (diluído ou concentrado) ou por enzimas (BNDES, 2008). Os processos que utilizam catalisadores ácidos permitem, em condições adequadas de pressão e temperatura, uma solubilização da hemicelulose e da celulose, sem alterar significativamente a lignina e quando aplicado ácido concentrado, a temperatura utilizada é

superior a 200 °C, o que favorece o aparecimento de produtos da decomposição dos açúcares, não permitindo obter rendimentos de produção de etanol muito altos (LORA; VENTURINI, 2012). apud SILVA, 2015). A conversão de qualquer biomassa lignocelulósica em etanol segue uma metodologia semelhante, que inclui um pré-tratamento para melhorar a acessibilidade dos polissacarídeos da parede celular de hidrólise, podendo ser seguido ou não por hidrólise enzimática dos polissacarídeos em açúcares e por último a fermentação dos monoméricos em etanol (SIVAKUMAR et al.,2008 apud HICKERT, 2014). 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 (ROSA; GARCIA, 2009).

5 METODOLOGIA

As cascas de pinhão foram adquiridas no comércio local (região de Araquari e Joinville, Santa Catarina), cozidas e já separadas das sementes através de um processo manual. Para prevenir a propagação de microorganismos ao armazenar as cascas, o material passou por um processo de secagem em estufa durante 24 h à 40 °C, reduzindo a umidade, por sequência triturou-se com um liquidificador industrial e separou o material para se ter dimensões mais convenientes ao processo, utilizando peneiras de malha 8, 12, 16, 20, 40, 50 mesh. Após isso, foram preparadas as soluções de ácido sulfúrico de 250mL para hidrólise da casca, com as seguintes concentrações: 16%, 24% e 31% em massa de ácido. As concentrações utilizadas têm como base metodologias já criadas e postas em prática para produção de etanol, sendo feita pequenas modificações para atender as especificidades do nosso material.

As soluções foram preparadas misturando 30g de casca de pinhão peneirada para cada concentração das soluções ácidas. Todas as etapas foram feitas em triplicata. Este material em meio ácido foi sujeitado ao autoclave por 30 minutos a 121 °C, seguindo a metodologia proposta por Molsalve, Perez e Colorado (2006), e por seguinte, foi adicionado NaOH para neutralização.

Cada solução foi filtrada para a retirada de partículas muito grandes do material e impurezas que poderiam atrapalhar o processo fermentativo. A fermentação foi feita pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, comumente utilizada para fermentação alcoólica e de fácil aquisição, sendo aplicada 1g de levedura em cada amostra já neutralizada. Após fermentar por 24 h à 30 °C, não foi possível fazer uma destilação fracionada que seria ideal, então foram realizadas destilações simples em

cada amostra, no rota evaporador presente no laboratório de química do IFC-Araquari, separando o etanol do restante da solução.

Para averiguar se à presença de álcool na solução, foi aplicado 3 mL de uma solução de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), que em contato com etanol em meio ácido, o oxida, adquirindo uma coloração esverdeada. Foram feitas três soluções de concentrações 0%, 10% e 70% em volume de etanol para fins comparativas, tendo em vista que esse é um método qualitativo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante todo o processo a utilização da casca do pinhão como material lignocelulósico para a produção de etanol de segunda geração se demonstrou de difícil manuseio, sua grande rigidez acarretou numa grande dificuldade de trituração, onde só conseguimos deixar parte de nosso material inicial em uma granulometria adequada. Sua rigidez tornou necessário a utilização de elevadas concentrações ácidas na etapa da hidrólise, disponibilizando assim os açúcares para fermentação. Posteriormente a neutralização do H_2SO_4 com NaOH, obteve-se como produto uma grande quantidade de Na_2SO_4 que pode ter atrapalhado a fermentação.

A casca do pinhão apresenta uma concentração de 40% de celulose, e como descrito em nossa metodologia, utilizamos 30 g de casca, assim o valor de celulose presente em cada amostra é de

$$12 \text{ g} \cdot \frac{12}{162} = 0,075 \text{ mol de celulose e dada a equação: } C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Temos que a quantidade de matéria de etanol é de 0,15 mol, equivalente a 6,9 g e como em cada ml de

$$\text{etanol há } 0,789 \text{ g, temos que: } 0,789 = \frac{6,9}{\text{volume esperado de etanol}} \Rightarrow \frac{6,9}{0,789} = 8,7 \text{ mls de etanol caso toda}$$

celulose fosse fermentada.

Sabendo que a quantidade esperada de etanol seria pequena, optamos por métodos resultados qualitativos, assim, não se pode diferenciar com precisão a quantidade de etanol gerada em cada processo, sob ação das diferentes concentrações ácidas.

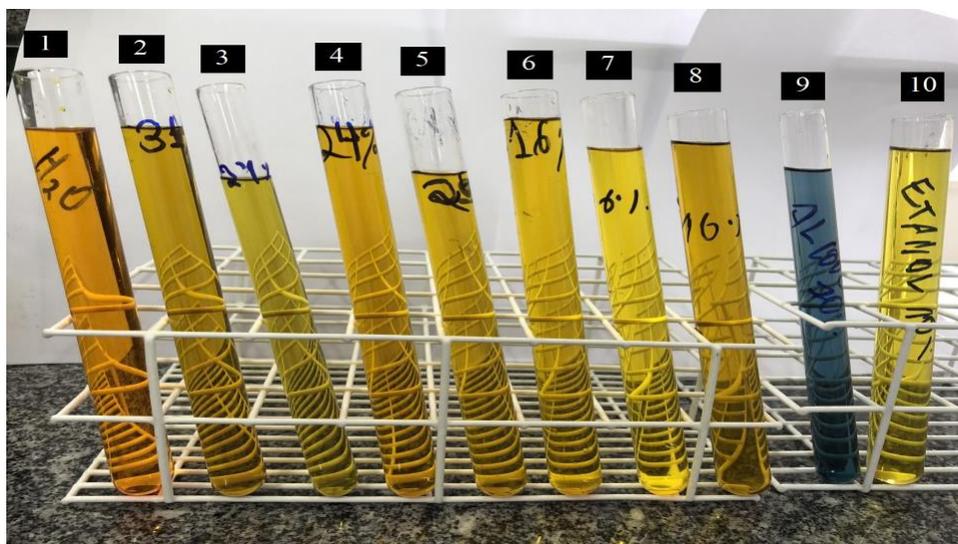


Figura 3: Soluções com dicromato de potássio.

Pode-se observar na Figura 3, que nenhum dos tubos de ensaios demarcados com as concentrações apresentam coloração verde, semelhante a solução de álcool 70% (tubo 9). A solução de 31% (tubo 2) apresentou uma coloração levemente esverdeada quando comparado com a água e a solução de 10% (tubo 10), assim conclui-se que há produção de etanol, porém não em grande quantidade. Já as outras duas soluções de concentração 24% (tubos 4 e 5), se visualiza uma cor semelhante à da solução de 10%, destacando-se como mais esverdeada a solução contida no tubo 3, que teoricamente seria a solução no qual ocorreu maior produção de etanol. Partindo para as soluções de 16%, nelas pode-se visualizar uma grande familiaridade com a cor da solução de 10%, assim concluindo-se à baixa porém existente formação de etanol, sendo a solução com maior contraste esverdeado à contida no tubo 8

Nenhuma das amostras teve uma coloração igual à água, por mais que algumas estejam em um tom semelhante, elas se parecem com a coloração verde, justificando a presença de etanol na solução. Além da diferença em relação a coloração da água, todas as soluções apresentam uma cor similar quando comparada a solução de etanol 10%, indicando assim uma significativa produção de álcool.

7 CONCLUSÃO

Concluimos neste vigente trabalho que é possível se produzir etanol através desta metodologia e também que a casca do pinhão apresenta grande potencial como produto. Pode ser que a metodologia desenvolvida não foi a mais eficiente para o material, pois o mesmo apresenta uma rigidez elevada, causada pela alta concentração de lignina, diferente dos materiais utilizados tipicamente na produção de etanol. Além disso, há diversos interferentes que podem ter afetado o resultado final, como a presença Na_2SO_4 (produto da neutralização do H_2SO_4) durante a fermentação dos microrganismos, assim criando inibidores e dificultando a fermentação das leveduras. Há fatores como a temperatura e a possível presença de oxigênio, que podem ter comprometido a fermentação, pois a mesma deve acontecer em condições adequadas e na ausência total de oxigênio. Sugerimos para futuros trabalhos que utilizarem como base a casca do pinhão, que estes façam alterações na metodologia seguida, como a aplicação de enzimas para hidrólise, prática de uma destilação fracionada e a retirada do produto da neutralização antes de submeter as leveduras à solução. Além disso, se deve controlar rigidamente as condições exigidas para fermentação.

8 REFERÊNCIAS

AMARANTE, C. V. T. et al. Conservação pós-colheita de pinhões [sementes de *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze] armazenados em diferentes temperaturas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 37, n. 2, p. 346-351, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v37n2/a08v37n2>>. Acesso em 10 de mai. 2018

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BRASIL). CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 1 ed. 2008. 314 p. ISBN 978858754524 Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2002>> .Acesso em: 05 mai. 2018.

BASTOS, V. D. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, 2007. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2527/1/BS%2025%20Etanol%2c%20Alcoolqu%3%admica%20e%20Biorrefinarias_P.pdf>. Acesso em: 13 mai. 2018.

BNDES e CGEE. Banco Nacional para o Desenvolvimento Social e Econômico; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES e CGEE, 2008. 316p.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Instrução Normativa NO 6, de 23 de setembro de 2008. Brasília, 2008. Disponível em <http://www.mma.gov.br/estruturas/179/_arquivos/179_05122008033615.pdf> Acesso em 13 de mai. 2018.

CANETTIERI, E. V. Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto. 2004. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

CAMARGO, P.D. Força verde: um novo campo para a indústria química. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, p. 18-21, 2007.

Chandel, A.K., Singh, O.V., Narasu, M.L., Rao, L.V., 2011. Bioconversion of *Saccharum spontaneum* (wild sugarcane) hemicellulosic hydrolysate into ethanol by mona and co- cultures of *Pichia stipitis* NCIM3498 and thermotolerant *Saccharomyces cerevisiae*- VS3524. *New Biotechnol.* 28, 593-599.

CINELLI, A. B. Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial. 2012. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2012.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2012. disponível em

:<<http://www.embrapa.br/>>. Acessado em 13 de mai.2018..

Felipe, M. G. A. Em Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para Produtividade Sustentabilidade; Cortez, L. A. B., ed.; Edgard BlücherLtda: São Paulo, 2010, cap. 3 parte 4.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions. Berlin. Walter de Gruyter. 1989.

FIGUEIREDO FILHO, Afonso et al. Produção de sementes de Araucaria angustifolia em plantio e em floresta natural no Centro-Sul do Estado do Paraná. Floresta, v. 41, n. 1, 2011. disponível em:<<https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/21196/13983>>. acesso em 6 maio 2018

HICKERT, L. R. Bioconversão de hidrolisados de casca de arroz e soja a etanol e xilitol por leveduras. 2014. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

LEE, W.G; HUANG, C.T. Modeling of ethanol fermentation using Zymomonas mobilis ATTC 10988 grown on the media containing glucose and fructose. Biochemical Engineering Journal, v. 4, n. 3, p. 217-227, 2000.

LIMA, U. de A. et al. Biotecnologia. Tecnologia das Fermentações. Edgard Blucher, v. 1. São Paulo, 1975.

MANOCHIO, C. Produção de bioetanol de cana de açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química)–Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, MG, 2014. Disponível em: <http://www.unifal-mg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2014_1/Carolina%20Manochio.pdf>. Acesso em 13 de mai. 2018

MENDONÇA, Angelo Roberto; SANTOS, Hélio Freitas. Livro de Resumos. 2014. disponível em :<file:///C:/Users/User/Downloads/livro_iii_simposio_mata_atlantica.pdf>. Acessado em 13 de mai.2018.

MONSALVE, J. F.; PEREZ, V. I. M.; COLORADO, A. A. R. Producción de etanol a partir de lacáscara de banana y almidón de yuca, Dyna, v. 73, n. 150, p. 21-27, 2006

PETROBRAS. Etanol Disponível em:<<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/etanol>> . Acesso em: 06 mai. 2018.

RAÍZEN, tecnologia em energia renovável. Disponível em : <<https://www.raizen.com.br/energia-do-futuro-tecnologia-em-energia-renovavel/etanol-de-segunda-geracao>>. Acesso 10 de mai. 2018.

REZENDE, Stephany Cunha de. Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de Araucaria angustifolia, para produção de materiais poliméricos. 2016. Tese de Doutorado. Disponível em : <https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14063/1/Final_Tese_Ste.pdf>. Acesso 10 de mai. 2018.

RODRIGUES, F. A. et al. Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana. 2007. 160 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266286/1/Rodrigues_FabiodeAvila_M.pdf>. Acesso em 13 de mai. 2018.

ROEHR, M. The Biotechnology of Ethanol: Classical and Future Applications: WILEY- VCH Verlag GmbH. 2001.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. Revista do BNDES. n. 32. 2009. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/10017/1/RB%2032%20O%20etanol%20de%20segunda%20gera%C3%A7%C3%A3o_limites%20e%20oportunidades_P_BD.pdf>. Acesso em 12 mai. 2018.

SAMPAIO, Danielle Affonso. Caracterização anatômica e físico-química do tegumento da semente de Araucaria angustifolia (Bert.) O. Ktze. 42p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2016. Disponível em: <<https://tede.ufrj.br/jspui/bitstream/jspui/1396/2/2016%20-%20Danielle%20Affonso%20Sampaio.pdf>> .Acesso em: 05 mai. 2018.

SÁNCHEZ, O.J; CARDONA, C.A Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. Bioresource Technology, v.99, p. 5270-5295,2008.

SILVA, C. N. Simulação Computacional da produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos de podas de oliveiras. 2015. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em engenharia Agroindustrial)-Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2015. Disponível em: <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/conteudo_digital/000007133.pdf> Acesso em 13 de mai. 2018.

SILVA, R. B. R. et al. REVISÃO DE BIOMASSAS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE

SANTOS, D. S. Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica. 2012. 218 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://epqb.eq.ufrj.br/download/etanol-de-2a-geracao-por-zymomonas-mobilis.pdf>>. Acesso em: 13 mai. 2018.

SEGUNDA GERAÇÃO. Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia, v. 14, n. 1, Espírito Santo do Pinhal, 2016. Disponível em: <http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:x2ZLGcdUfeQJ:scholar.google.com/++REVIS%C3%83O+DE+BIOMASSAS+PARA+PRODU%C3%87%C3%83O+DE+ETANOL+D E+SEGUNDA+GERA%C3%87%C3%83O&hl=pt-BR&as_sdt=0,5>. Acesso em: 15 mai. 2018.

SILVA, V. F.; DEFANTE, L. R. et al. Impacto do novo código florestal na produção de cana-de-açúcar. In: 2 Seminário internacional de integração e desenvolvimento regional 2014, Ponta Porã- MS. Disponível em: <<http://anaisonline.uems.br/index.php/ecaeco/article/view/2813/2883>> .Acesso em: 05 mai. 2018.

SIQUEIRA, M. R. Efeitos dos produtos de hidrólise de materiais lignocelulósicos sobre a produção de H₂ por fermentação. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2015. <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-13042015-114341/en.php>>. Acesso em: 15 mai. 2018.

SIVAKUMAN, G., Vailum, D., Xum, J., Burnez, D., Lay, J., Gem, X., Weathers, P., 2008. Bioethanol and biodiesel: Alternative liquid fuels for future generations. J. Biobas. Materials Bioenergy. 2, 100-120.

STAMBUK, B.U., Eleutherio, E.C.A., Florez-Pardo, L.M., Souto-Maior, A., Bom, E.P.S., 2008. Brazilian potential for biomass ethanol: Challenge of using hexose and pentose co-fermenting yeast strains. J. Scient. Ind. Research. 67, 918-926