UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos

Identificação e Análise de Empresas Internacionais Produtoras de Etanol 2G

Guilherme Pereira da Cunha

Orientador:
Professor Nei Pereira Jr., *PhD* (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro
Agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos

GUILHERME PEREIRA DA CUNHA

IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DE EMPRESAS INTERNACIONAIS PRODUTORAS DE ETANOL 2G

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica (*M.Sc.*).

Orientador:
Professor Nei Pereira Jr., *PhD*

Rio de Janeiro
Agosto de 2013

IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DE EMPRESAS INTERNACIONAIS PRODUTORAS DE ETANOL 2G

Guilherme Pereira da Cunha

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica (*M.Sc.*).

Aprovada em 16 de agosto de 2013 por:

_____

Nei Pereira Junior, *PhD* (LADEBIO – NBPD - EQ/UFRJ)
Orientador (Presidente da banca)

_____

Augusto Teruo Morita, *D.Sc.* (BRASKEM S.A.)

_____

Estevão Freire, *D.Sc.* (DPO - EQ/UFRJ)

_____

Lídia Maria Melo Santa Anna, *D.Sc.* (CENPES - PETROBRAS)

_____

Elcio Ribeiro Borges, *D.Sc.* (LADEBIO – NBPD – EQ/UFRJ)

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Agosto de 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Cunha, Guilherme Pereira da.
Identificação e Análise de Empresas Internacionais Produtoras de Etanol 2G / Guilherme Pereira da Cunha. – Rio de Janeiro, 2013.
xxvii, 234 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientador: Nei Pereira Jr., *PhD*.

1. Etanol 2G. 2. Empresas. 3. Rota bioquímica. 4. Rota termoquímica. 5. Processos híbridos. I. Pereira Jr., Nei. (Orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Mestrado Profissional. III. Título.

Dedico este trabalho a Deus, pelo privilégio de poder estudar e por todas as maravilhosas oportunidades profissionais que tive ao longo da vida.

Também dedico à minha mãe, Elizabeth, minha melhor amiga, que me apoiou e me incentivou em todos os momentos da minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a quem tudo devo.

À minha mãe, pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

Um agradecimento especial ao Professor Nei Pereira Junior, com quem tenho a honra e o privilégio de trabalhar, pela amizade, pelo apoio e confiança depositada em mim. Agradeço pela orientação que vai muito além desta dissertação, pois também contempla a formação do profissional para a nobre função de contribuir no desenvolvimento do país.

Aos docentes da UFF e da UFRJ, por terem contribuído na minha formação profissional.

Aos funcionários da UFRJ, por me atenderem com cordialidade sempre que precisei.

Agradeço também a todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu conseguisse concluir o mestrado.

Agradeço aos membros da banca, por terem aceitado participar da avaliação deste trabalho.

IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DE EMPRESAS INTERNACIONAIS PRODUTORAS DE ETANOL 2G

Resumo da Dissertação de *M.Sc.* apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Brasil.

Guilherme Pereira da Cunha

Orientador: Nei Pereira Jr.

O mundo teve sua industrialização sustentada pela utilização de matérias-primas de fontes fósseis, que são altamente poluidoras e têm previsão de esgotamento das reservas nas próximas décadas. Além disso, a economia global se tornou altamente sensível e dependente a variações em preço e demanda dessas fontes. Por isso, esforços em pesquisa e desenvolvimento têm sido realizados para a produção de energia, combustíveis e derivados, usando tecnologias menos poluentes e matérias-primas de fontes renováveis. Neste contexto, o etanol de segunda geração é estratégico. Após décadas de pesquisa e desenvolvimento para a produção deste biocombustível, o ano de 2013 marca o início da produção efetiva de etanol 2G em escala industrial. O presente trabalho teve como objetivo estudar as empresas produtoras para a identificação das principais matérias-primas utilizadas e tendências tecnológicas, auxiliando nos futuros esforços em pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil e no mundo. Foram identificadas e analisadas empresas produtoras que utilizam diferentes plataformas tecnológicas: rota bioquímica, rota termoquímica e processos híbridos. Atualmente a capacidade nominal de produção em escala industrial é de 18,3 milhões de galões por ano. Muitas unidades fabris estão em construção e estima-se que essa capacidade aumente para 387,3 milhões de galões por ano até 2015. Como resultado da pesquisa, observou-se que a rota bioquímica é a mais utilizada, representando 74% das empresas produtoras. Nesta plataforma tecnológica, as matérias-primas mais utilizadas dependem do potencial agroindustrial de cada região: resíduos da colheita de milho (EUA), palha de trigo (Europa), bagaço de cana-de-açúcar (Brasil). Entretanto, a rota termoquímica se mostrou mais vantajosa na utilização do lixo

sólido municipal. A maioria das empresas produtoras por rota bioquímica está realizando a hidrólise enzimática da celulose separadamente à fermentação, pois esta estratégia possibilita a utilização dos açúcares gerados no pré-tratamento para a produção de bioprodutos de alto valor agregado nas biorrefinarias. Com o mesmo objetivo, as empresas produtoras por rota termoquímica têm produzido metanol como intermediário químico, viabilizando a produção de diversas moléculas para o setor químico e petroquímico, além do etanol. Considerando a rota bioquímica, algumas empresas têm realizado esforços para a produção de suas próprias enzimas para reduzir o custo final do etanol 2G.

IDENTIFICATION AND ANALYSIS OF INTERNATIONAL COMPANIES PRODUCING ETHANOL 2G

Abstract of the *M.Sc.* dissertation presented to the Post Graduation Program on Technology of Chemical and Biochemical Process of the Chemistry School of Federal University of Rio de Janeiro – Brazil.

Guilherme Pereira da Cunha

Supervisor: Nei Pereira Jr.

The world had its industrialization supported by the use of raw materials from fossil sources, which are highly polluting and are expected to depletion in the coming decades. Furthermore, the global economy has become highly sensitive and dependent on variations in price and demand for these sources. Therefore, efforts in research and development have been conducted for the production of energy, fuels and other products, using cleaner technologies and raw materials from renewable sources. In this context, the second-generation ethanol is strategic. After decades of research and development for the production of this biofuel, the year 2013 represents the beginning of the industrial-scale production of the second-generation bioethanol. The present work aimed to study the production companies to identify the main raw materials used and technology trends, assisting in future efforts in research, development and innovation in Brazil and worldwide. Manufacturing companies had been identified and analysed in different technological platforms: biochemical pathway, thermochemical pathway and hybrid processes. Currently rated capacity of the industrial-scale production is 18.3 million gallons per year. Many plants are under construction and it is estimated that this capacity will increase to 387.3 million gallons per year by 2015. As a result of the research, it was observed that the biochemical pathway is the most widely used, accounting for 74 % of manufacturing companies. In this pathway, the main raw materials used depend on agribusiness potential of each region: corn stover (USA), wheat straw (Europe), sugarcane bagasse (Brazil). However, the thermochemical pathway proved to be more advantageous in the use of municipal solid waste (MSW). Most companies producing in the biochemical pathway are performing the enzymatic hydrolysis of cellulose and the fermentation

separately because this strategy enables the use of sugars generated in the pretreatment for the production of high value-added bioproducts in biorefineries. With the same goal, manufacturing companies producing in the thermochemical pathway have been producing methanol as a chemical intermediate, enabling the production of several molecules for the chemical and petrochemical sector, in addition to ethanol. Considering the biochemical pathway, some companies have made efforts to produce its own enzymes to reduce the final cost of second-generation bioethanol.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1
1. APRESENTAÇÃO DO TEMA DA DISSERTAÇÃO 1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO 1
1.2. ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO 3
CAPÍTULO 2 5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1. O ETANOL E SUAS APLICAÇÕES 5
2.2. MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL 6
2.2.1. MATÉRIAS-PRIMAS SACARÍNEAS 7
2.2.2. MATÉRIAS-PRIMAS AMILÁCEAS 7
2.2.3. MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS 8
2.3. AS BIORREFINARIAS 11
2.3.1. O CONCEITO DE BIORREFINARIA 11
2.3.2. BIORREFINARIAS: ROTAS BIOQUÍMICA E TERMOQUÍMICA 12
2.4. PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL POR ROTA BIOQUÍMICA 13
2.4.1. PRODUÇÃO DE ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO 13
2.4.2. PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO 15
2.4.2.1. PRÉ-TRATAMENTO 15
2.4.2.2. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA 21
2.4.2.3. CONCEPÇÕES TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL 2G 23
2.4.3. PRODUÇÃO DE ETANOL DE TERCEIRA GERAÇÃO 29
2.4.4. INTEGRAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE DIFERENTES GERAÇÕES 30
2.5. PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL POR ROTA TERMOQUÍMICA 33
2.6. PROCESSOS HÍBRIDOS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL 36
2.7. PARTICIPAÇÃO DOS GOVERNOS 40
2.8. CONCEITOS DE ESCALONAMENTO DE PROCESSOS 41
2.9. CONCEITOS DE DESENVOLVIMENTO DE PROJETOS 42
CAPÍTULO 3 45
3. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS 45
3.1. JUSTIFICATIVA 45
3.2. OBJETIVOS 46
CAPÍTULO 4 47
4. METODOLOGIA 47
4.1. ESTRUTURA DO PROCESSO DE PESQUISA 47
4.2. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DA METODOLOGIA 48

CAPÍTULO 5 58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
5.1. ESTADO DA ARTE DAS EMPRESAS PRODUTORAS DE ETANOL 2G 58
5.1.1. BLUEFIRE RENEWABLES (EUA) 58
5.1.2. AMERICAN PROCESS (EUA) 62
5.1.3. BP BIOFUELS (EUA) 66
5.1.4. POET-DSM ADVANCED BIOFUELS (EUA) 68
5.1.5. DUPONT DANISCO CELLULOSIC ETHANOL (EUA) 70
5.1.6. EDENIQ (EUA) 72
5.1.7. IOGEN CORPORATION (CANADÁ) 76
5.1.8. RAÍZEN GROUP (BRASIL) 78
5.1.9. ICM (EUA) 79
5.1.10. AEMETIS (EUA) 81
5.1.11. MASCOMA (EUA) 83
5.1.12. INEOS BIO (EUA) 86
5.1.13. LANZATECH (NOVA ZELÂNDIA) 89
5.1.14. ZEACHEM (EUA) 94
5.1.15. FIBERIGHT LLC (EUA) 97
5.1.16. FULCRUM BIOENERGY (EUA) 99
5.1.17. ENERKEM (CANADÁ) 102
5.1.18. GULF COAST ENERGY (EUA) 105
5.1.19. WOODLAND BIOFUELS (CANADÁ) 106
5.1.20. AMERICAN JIANYE GREENTECH (CHINA) 107
5.1.21. COFCO/SINOPEC (CHINA) 108
5.1.22. PRAJ INDUSTRIES (ÍNDIA) 110
5.1.23. ABENGOA BIOENERGIA (ESPANHA) 113
5.1.24. PROCETHOL 2G/PROJETO FUTUROL (FRANÇA) 116
5.1.25. CLARIANT (SUÍÇA) 118
5.1.26. TMO RENEWABLES (INGLATERRA) 121
5.1.27. BETA RENEWABLES (ITÁLIA) 124
5.1.28. GRANBIO (BRASIL) 128
5.1.29. INBICON (DINAMARCA) 130
5.1.30. GREAT RIVER ENERGY (EUA) 135
5.1.31. BIOGASOL (DINAMARCA) 136
5.1.32. BORREGAARD (NORUEGA) 139
5.1.33. CHEMPOLIS (FINLÂNDIA) 140
5.1.34. ST1 (FINLÂNDIA) 142

5.1.35. CTC (BRASIL) 143
5.1.36. O CASO PETROBRAS (BRASIL) E BLUE SUGARS (EUA) 147
5.1.37. O CASO LIGNOL INNOVATIONS LTD. (CANADÁ) 153
5.1.38. O CASO COSKATA (EUA) 154
5.1.39. O CASO SEKAB (SUÉCIA) 155
5.2. PROJETOS EM ANDAMENTO E UNIDADES PRODUTORAS DE ETANOL 2G 156
5.2.1. LISTA DE PLANTAS EM ESCALA INDUSTRIAL 156
5.2.2. LISTA DE PLANTAS EM ESCALA DEMONSTRATIVA 161
5.3. IDENTIFICAÇÃO DE TENDÊNCIAS 166
5.3.1. QUANTO AO TIPO DE ROTA 166
5.3.2. QUANTO AO TIPO DE MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA 168
5.3.3. QUANTO AO TIPO DE PRÉ-TRATAMENTO 172
5.3.4. QUANTO ÀS ENZIMAS 175
5.3.5. QUANTO À CONCEPÇÃO TECNOLÓGICA DO PROCESSO 177
5.3.6. QUANTO ÀS EMPRESAS 183
5.3.7. PANORAMA MUNDIAL DO DESENVOLVIMENTO DO ETANOL 2G 184
5.3.8. A SITUAÇÃO DO BRASIL 185
CAPÍTULO 6 188
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 188
6.1. CONCLUSÕES 188
6.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 191
CAPÍTULO 7 192
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 192

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 2.1. “Aplicações do etanol”. 6

Figura 2.2. Estrutura das fibras de biomassas de composição lignocelulósica. 8

Figura 2.3. “Estrutura simplificada de celulose”. 9

Figura 2.4. “Esquema simplificado da estrutura da hemicelulose”. 10

Figura 2.5. “Esquema simplificado da estrutura da lignina”. 11

Figura 2.6. Diagrama de blocos da produção de etanol de primeira geração. 14

Figura 2.7. “Enzimas envolvidas na hidrólise da celulose”. 22

Figura 2.8. Diagrama de blocos do processo de Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF). 24

Figura 2.9. Diagrama de blocos do processo de Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF). 25

Figura 2.10. Diagrama de blocos do processo de Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF). 26

Figura 2.11. Diagrama de blocos do processo de Hidrólise e Co-Fermentação em Separado. 27

Figura 2.12. Diagrama de blocos do Bioprocesso Consolidado (CBP). 28

Figura 2.13. Células de leveduras recombinantes desenvolvidas para o Bioprocesso Consolidado. 29

Figura 2.14. Diagrama de blocos da produção de etanol 1G e 2G de forma integrada a partir do caldo e do bagaço de cana-de-açúcar. 31

Figura 2.15. Diagrama de blocos da produção de etanol 1G e 2G de forma integrada a partir de matérias-primas sacaríneas, amiláceas e lignocelulósicas. 32

Figura 2.16. “Rotas potenciais a partir de gás de síntese”. 33

Figura 2.17. Diagrama de blocos da produção de etanol por rota termoquímica em duas etapas. 34

Figura 2.18. Via de Wood-Ljungdahl para a produção de etanol usando CO como substrato. 37

Página

Figura 2.19. Diagrama de blocos da produção de etanol 2G por processo híbrido que utiliza bactérias heteroacetogênicas para a fermentação de gás de síntese. 38

Figura 2.20. Caminho metabólico para a produção de ácido acético usando glicose como substrato. 40

Figura 4.1. Parte de banco de dados publicado no *site* “Biofuels Digest”. 49

Figura 4.2. Parte de lista de unidades de produção de etanol nos Estados Unidos e no Canadá publicada no *site* “Ethanol Producer Magazine”. 50

Figura 4.3. Interface do *site* “European Biofuels Technology Platform”. 51

Figura 4.4. Mapa dos Estados Unidos com os projetos para produção de etanol 2G aprovados pelo USDOE. 52

Figura 4.5. Página do USDOE na *internet* com os projetos de biorrefinarias aprovados. 53

Figura 4.6. Lista com os projetos de biorrefinarias aprovados pelo USDOE. 53

Figura 5.1. Esquemático do processo “Arkenol” da BlueFire Renewables para produção de etanol 2G por rota bioquímica. 62

Figura 5.2. Diagrama de blocos do processo “GreenPower+” da American Process. 64

Figura 5.3. Diagrama de blocos do processo “AVAP” da American Process. 65

Figura 5.4. Diagrama de blocos do processo da BP Biofuels. 67

Figura 5.5. Diagrama de blocos do processo da POET-DSM. 70

Figura 5.6. Diagrama de blocos do processo da DuPont Danisco Cellulosic Ethanol. 72

Figura 5.7. Esquemático do processo da EdeniQ para produção de etanol 2G por rota bioquímica. 75

Figura 5.8. Esquemático do processo da Iogen para produção de etanol 2G por rota bioquímica. 77

Figura 5.9. Diagrama de blocos do processo da ICM para produção de etanol 2G por rota bioquímica. 81

Página

Figura 5.10. Diagrama de blocos do processo da Aemetis para a produção de etanol 2G. 83

Figura 5.11. Diagrama de blocos do processo da Mascoma para a produção de etanol 2G. 86

Figura 5.12. Esquemático do processo da Lanzatech para a produção de etanol por rota híbrida. 93

Figura 5.13. Equação química de formação de acetato de etila. 96

Figura 5.14. Fluxograma da tecnologia da Zeachem para produção de etanol 2G por processo híbrido. 97

Figura 5.15. Diagrama de blocos do processo da Fulcrum Bioenergy para a produção de etanol por rota termoquímica. 101

Figura 5.16. Esquemático do processo da Enerkem para a produção de etanol e outros químicos por rota termoquímica. 105

Figura 5.17. Diagrama de blocos do processo SSF da Praj Industries para produção de etanol 2G. 112

Figura 5.18. Diagrama de blocos do processo da Abengoa Bioenergia para a produção de etanol 2G. 116

Figura 5.19. Diagrama de blocos do processo da Procethol 2G para a produção de etanol 2G. 118

Figura 5.20. Diagrama de blocos do processo da Clariant para a produção de etanol 2G. 121

Figura 5.21. Diagrama de blocos do processo da TMO Renewables para a produção de etanol 2G. 124

Figura 5.22. Diagrama de blocos da tecnologia “Proesa” (desenvolvida pela Chemtex) para a produção de etanol 2G. 127

Figura 5.23. Integração energética entre biorrefinaria e termelétrica proposta pela Inbicon. 132

Figura 5.24. Diagrama de blocos do processo da Inbicon para a produção de etanol 2G. 134

Figura 5.25. Esquemático da tecnologia BioGasol para produção de etanol de segunda geração. 138

Página

Figura 5.26. Diagrama de blocos do processo da Chempolis. 142

Figura 5.27. Diagrama de blocos do processo SHF do CTC. 145

Figura 5.28. Diagrama de blocos do processo SSF do CTC. 146

Figura 5.29. Diagrama de blocos do processo da planta piloto da Petrobras. 148

Figura 5.30. O pré-tratamento termo-mecânico da Blue Sugars Corporation. 151

Figura 5.31. Esquemático do processo da Blue Sugars Corporation para produção do etanol 2G. 152

Figura 5.32. Esquemático do processo híbrido da Coskata para a produção de etanol. 154

Figura 5.33. Análise qualitativa do tipo de rota utilizada no mundo para a produção de etanol 2G (por empresa). Total de 35 empresas. 166

Figura 5.34. Análise qualitativa do tipo de rota utilizada pelas empresas por região. Total de 4 empresas de origem da Ásia-Oceania. Total de 10 empresas europeias. 167

Figura 5.35. Tipo de rota utilizada pelas empresas americanas e canadenses para a produção de etanol 2G (por empresa). Total de 18 empresas. 167

Figura 5.36. Matérias-primas utilizadas nas unidades produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Estados Unidos e Canadá. 169

Figura 5.37. Matérias-primas utilizadas nas unidades produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Europa. 170

Figura 5.38. Matérias-primas utilizadas nas unidades produtoras de etanol 2G por rota termoquímica ou por processos híbridos: Estados Unidos e Canadá. 171

Figura 5.39. Tipos de pré-tratamento utilizados pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica citadas neste trabalho. 174

Figura 5.40. Estratégias das 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica para a utilização de enzimas. 176

Figura 5.41. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica citadas neste trabalho. 178

Figura 5.42. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Estados Unidos e Canadá. 180

Página

Figura 5.43. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Europa. 181

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela 5.1. Dados das plantas piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da BlueFire Renewables. 59

Tabela 5.2. Dados das plantas em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da BlueFire Renewables. 60

Tabela 5.3. Dados do projeto da planta em escala comercial para produção de etanol 2G da BlueFire Renewables. 61

Tabela 5.4. Tecnologia “Arkenol” da BlueFire Renewables para a produção de etanol 2G. 61

Tabela 5.5. Dados das plantas em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da American Process. 63

Tabela 5.6. Tecnologia “GreenPower+” da American Process para a produção de etanol 2G. 64

Tabela 5.7. Tecnologia “AVAP” da American Process para a produção de etanol 2G. 65

Tabela 5.8. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da BP Biofuels. 66

Tabela 5.9. Tecnologia da BP Biofuels para a produção de etanol 2G. 67

Tabela 5.10. Dados da planta piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da POET-DSM. 68

Tabela 5.11. Dados do projeto da planta em escala comercial para produção de etanol 2G da POET-DSM. 69

Tabela 5.12. Tecnologia da POET-DSM para a produção de etanol 2G. 69

Tabela 5.13. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da DDCE. 71

Tabela 5.14. Dados do projeto da planta em escala comercial para produção de etanol 2G da DDCE. 71

Tabela 5.15. Tecnologia da DuPont Danisco Cellulosic Ethanol para a produção de etanol 2G. 72

Página

Tabela 5.16. Dados da planta piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da EdeniQ. 73

Tabela 5.17. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da EdeniQ. 74

Tabela 5.18. Tecnologia da EdeniQ para a produção de etanol 2G. 75

Tabela 5.19. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Iogen. 76

Tabela 5.20. Tecnologia da Iogen Corporation para a produção de etanol 2G. 77

Tabela 5.21. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Raízen. 79

Tabela 5.22. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da ICM. 80

Tabela 5.23. Tecnologia da ICM para a produção de etanol 2G. 80

Tabela 5.24. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Aemetis. 81

Tabela 5.25. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Aemetis. 82

Tabela 5.26. Tecnologia da Aemetis para a produção de etanol 2G. 83

Tabela 5.27. Funções típicas dos micro-organismos desenvolvidos pela Mascoma em parceria com a Lallemand. 84

Tabela 5.28. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Mascoma. 84

Tabela 5.29. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Mascoma. 85

Tabela 5.30. Tecnologia da Mascoma para a produção de etanol 2G. 86

Tabela 5.31. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da INEOS Bio. 87

Tabela 5.32. Dados da planta piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da LanzaTech. 91

Página

Tabela 5.33. Dados das plantas em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da LanzaTech. 92

Tabela 5.34. Dados dos novos projetos da LanzaTech para produção de etanol 2G. 92

Tabela 5.35. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Zeachem. 94

Tabela 5.36. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Zeachem. 95

Tabela 5.37. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Fiberight. 98

Tabela 5.38. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Fiberight. 98

Tabela 5.39. Tecnologia da Fiberight para a produção de etanol 2G. 99

Tabela 5.40. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Fulcrum Bioenergy. 100

Tabela 5.41. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Enerkem. 102

Tabela 5.42. Dados do projeto da primeira planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Enerkem. 103

Tabela 5.43. Dados do projeto da segunda planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Enerkem. 103

Tabela 5.44. Dados do projeto da terceira planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Enerkem. 104

Tabela 5.45. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Woodland Biofuels. 106

Tabela 5.46. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da American Jianye Greentech. 108

Tabela 5.47. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da COFCO/Sinopec. 109

Tabela 5.48. Tecnologia da COFCO/Sinopec para a produção de etanol 2G. 109

Tabela 5.49. Tecnologia da Praj Industries para a produção de etanol 2G. 112

Página

Tabela 5.50. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Abengoa Bioenergia. 114

Tabela 5.51. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Abengoa. 114

Tabela 5.52. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Abengoa Bioenergia. 114

Tabela 5.53. Tecnologia da Abengoa Bioenergia para a produção de etanol 2G. 115

Tabela 5.54. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Procethol 2G. 117

Tabela 5.55. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Procethol 2G. 117

Tabela 5.56. Tecnologia da Procethol 2G para a produção de etanol 2G. 117

Tabela 5.57. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Clariant. 119

Tabela 5.58. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Clariant. 119

Tabela 5.59. Tecnologia da Clariant (Süd-Chemie) para a produção de etanol 2G. 120

Tabela 5.60. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da TMO na Inglaterra. 121

Tabela 5.61. Acordos firmados pela TMO para a futura instalação de plantas em escala industrial na China. 122

Tabela 5.62. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da TMO na Letônia. 122

Tabela 5.63. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da TMO no Brasil. 123

Tabela 5.64. Tecnologia da TMO Renewables para a produção de etanol 2G. 123

Tabela 5.65. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Chemtex. 125

Tabela 5.66. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Beta Renewables na Itália. 125

Página

Tabela 5.67. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Beta Renewables nos Estados Unidos. 126

Tabela 5.68. Empresas que licenciaram a tecnologia “Proesa” da Beta Renewables. 126

Tabela 5.69. Tecnologia da Beta Renewables para a produção de etanol 2G. 127

Tabela 5.70. Principais características da cana energia desenvolvida pela GranBio. 128

Tabela 5.71. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da GranBio. 129

Tabela 5.72. Dados das plantas piloto para a produção de etanol 2G da Inbicon. 130

Tabela 5.73. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Inbicon. 131

Tabela 5.74. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Inbicon. 132

Tabela 5.75. Tecnologia da Inbicon para a produção de etanol 2G. 133

Tabela 5.76. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Great River Energy. 135

Tabela 5.77. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Biogasol. 136

Tabela 5.78. Tecnologia da Biogasol para a produção de etanol 2G. 137

Tabela 5.79. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Borregaard. 139

Tabela 5.80. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Borregaard. 140

Tabela 5.81. Tecnologia da Borregaard para a produção de etanol 2G. 140

Tabela 5.82. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Chempolis. 141

Tabela 5.83. Tecnologia da Chempolis para a produção de etanol 2G. 141

Página

Tabela 5.84. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G do CTC. 144

Tabela 5.85. Tecnologia do CTC para a produção de etanol 2G. 144

Tabela 5.86. Dados da planta piloto da Petrobras para o desenvolvimento do etanol 2G. 147

Tabela 5.87. Tecnologia da planta piloto da Petrobras para a produção de etanol 2G. 148

Tabela 5.88. Tecnologia da Lignol Innovations para a produção de etanol 2G. 153

Tabela 5.89. Tecnologia da SEKAB para a produção de etanol 2G. 155

Tabela 5.90. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala industrial. 156

Tabela 5.91. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala demonstrativa. 161

Tabela 5.92. Matérias-primas utilizadas pelas empresas que produzem etanol 2G por rota bioquímica. 168

Tabela 5.93. Matérias-primas utilizadas pelas empresas que produzem etanol 2G por rota termoquímica ou processos híbridos. 171

Tabela 5.94. Lista de tecnologias de pré-tratamento utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica. 173

Tabela 5.95. Estratégias das 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica para a utilização de enzimas. 175

Tabela 5.96. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica. 177

Tabela 5.97. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas americanas e canadenses produtoras de etanol 2G por rota bioquímica. 179

Tabela 5.98. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas europeias produtoras de etanol 2G por rota bioquímica. 181

Tabela 5.99. Projetos e respectivas concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas brasileiras para a produção de etanol 2G por rota bioquímica. 182

LISTA DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIATURAS

ºC: Graus Celsius (unidade de temperatura)

ΔG^0: Variação da energia-livre de Gibbs nas condições padrão

1st: First

2nd: Second

3rd: Third

ABE: Acetona, butanol e etanol

Acetil-CoA: Acetil coenzima A

ADP: Adenosina Difosfato

AEC: Advanced Ethanol Council

AFEX: Ammonia Fiber Explosion

***apud*:** Palavra latina usada para citações indiretas, que significa “citado por”

ATP: Adenosina Trifosfato

bar: Unidade de pressão

BCAP: Biomass Crop Assistance Program

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

BP: British Petroleum

BTL: Biomass-to-Liquids

C_2H_5OH: Etanol

C_5: Fração de açúcares que possuem 5 átomos de carbono

$C_5H_{10}O_5$: xilose

C_6: Fração de açúcares que possuem 6 átomos de carbono

$C_6H_{12}O_6$: glicose

CA: Califórnia (estado americano)

CAD: Dólares canadenses

CBH: Celobiohidrolase

CBP: Consolidated Bioprocess

CE: Cellulosic Ethanol

CH_3COOH: Ácido acético

CH_3OH: Metanol

$C_nH_{2n+1}OH$: Representação de um álcool com número arbitrário “n” de carbonos

$C_{n+1}H_{2n+3}OH$: Representação de um álcool com número arbitrário “n+1” de carbonos

Co: Cobalto

CO: Monóxido de carbono

CO_2: Dióxido de carbono

COFCO: China National Cereals, Oils, & Foodstuffs Corporation

DDCE: DuPont Danisco Cellulosic Ethanol

DTU: Danmarks Tekniske Universitet

e^- : Elétron

EH: Enzymatic Hydrolysis

EPC: Engineering, procurement and construction

***et al.*:** Abreviatura de *et alii*, expressão latina que significa “e outros”.

Etanol 1G: Etanol de primeira geração

Etanol 2G: Etanol de segunda geração

Etanol 3G: Etanol de terceira geração

EUA: Estados Unidos da América

EVTE: Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica

FEED: Front-End Engineering Design

Fin-Escandinávia: Grupo de países formado por Finlândia, Suécia, Noruega e Dinamarca.

FINEP: Financiadora de Estudos e Projetos

FL: Flórida (estado americano)

GJ: Giga-Joule

H^+: Cátion hidrogênio

H_2: Hidrogênio

H_2/CO: Relação molar entre os gases hidrogênio e monóxido de carbono.

H_2O: Água

IEA: International Energy Agency

***in situ*:** Expressão latina que significa “no lugar” (na própria planta).

KS: Kansas (estado americano)

KY: Kentucky (estado americano)

LA: Los Angeles (estado americano)

lb_m: libra-massa

LHW: Liquid Hot Water

M&G: Grupo Mossi & Ghisolfi

MI: Michigan (estado americano)

MMgpy: millions gallons per year

MoS_2: Dissulfeto de molibdênio

MS: Mississippi (estado americano)

MSW: Municipal Solid Waste

MW: Mega-Watts

NADH: Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo

n.d.: não divulgado

NREL: United States National Renewable Energy Laboratory

NY: New York (estado americano)

PAISS: Plano conjunto BNDES-Finep de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico.

pH: Potencial hidrogeniônico

Pi: Símbolo que representa íon fosfato

Rh: Ródio

RI: Rhode Island (estado americano)

SHF: Separated Hydrolysis and Fermentation

***sic*:** Expressão latina usada imediatamente após um erro facilmente identificável ao transcrever uma citação direta.

Sinopec: China Petroleum & Chemical Corporation

***Site*:** Página da *internet*

SO_2: sulfito (ou anidrido sulfuroso)

SPORL: Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocellulose

SSCF: Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation

SSF: Simultaneous Saccharification and Fermentation

TBD: To Be Defined

UE: União Européia

USA: United States of America

USDA: United States Department of Agriculture

USDOE: United States Department of Energy

v/v: Relação volume/volume

WGS: Reação de Water Gas Shift

w/w: Relação massa/massa

Capítulo 1

1. Apresentação do tema da dissertação

1.1. Contextualização

O planeta teve seu desenvolvimento e industrialização sustentados pela exploração de matérias-primas de fontes fósseis, principalmente para fins energéticos. A falta de diversificação de matérias-primas torna a economia bastante sensível a variações em preço e demanda (LARSEN *et al.*, 2012).

A utilização de matérias-primas de fontes fósseis emitem grandes volumes de CO_2 na atmosfera, que é um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, pelo aumento do buraco na camada de ozônio e pelo aquecimento global. Mudanças climáticas e suas consequências já são perceptíveis. Por isso, o mundo tende a desenvolver tecnologias menos poluentes (BENNETT e PEARSON, 2009).

Há expectativa de diminuição das reservas de petróleo, de outras fontes fósseis e de elevação dos custos para sua obtenção. Aumentos nos preços do petróleo têm viabilizado o desenvolvimento da utilização de fontes alternativas, principalmente associadas às atividades agroindustriais, que antes não tinham competitividade econômica (PEREIRA JR. *et al*., 2008).

O planeta passa por um momento de transição, no qual os problemas ambientais e econômicos provocados pela utilização não racional das matérias-primas não renováveis têm ditado os rumos do desenvolvimento tecnológico nos próximos anos. Neste contexto, a utilização de biomassas associadas à agroindústria tem chamado a atenção como as principais fontes capazes de substituir os produtos derivados de petróleo, gás natural e carvão, sejam para a produção de biocombustíveis, bioprodutos ou energia (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

As matérias-primas lignocelulósicas têm sido foco de muita pesquisa e desenvolvimento nos últimos anos, por serem obtidas em grandes quantidades como resíduos da colheita ou do processamento de várias culturas agrícolas, além dos resíduos gerados em atividades florestais e até mesmo o lixo urbano. A partir dessas matérias-primas pode-se produzir o combustível chamado de etanol de

segunda geração, além de energia e bioprodutos. A indústria desenvolvida para esta finalidade tem sido chamada de “biorrefinaria” (SCHLITTLER, 2012; PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais tem a vantagem de mitigar impactos ambientais referentes à destinação inadequada deste material. Também é estrategicamente importante por aumentar a produção de combustíveis, produtos químicos e energia, sem requerer a utilização de novas áreas de plantio, além da utilização deste tipo de matéria-prima não competir com a produção de alimentos. Progressos nessa área irão valorizar a produção agrícola mundial, contribuir positivamente para as mudanças climáticas e garantir fornecimento mais estável de combustíveis e energia (LARSEN *et al.*, 2012).

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol de segunda geração está acelerado e a produção em larga escala é iminente. Muitas empresas já possuem unidades em operação em escala demonstrativa e, recentemente, começaram as construções e as partidas das primeiras unidades em escala industrial.

Dentro do tema apresentado, esta dissertação tem como objetivo a identificação e análise das empresas internacionais produtoras de etanol de segunda geração em larga escala (escala demonstrativa ou industrial) para a identificação de tendências tecnológicas. Foram consideradas diferentes plataformas tecnológicas: rota bioquímica, rota termoquímica e processos híbridos (combinação de ambas).

Apesar de poucas empresas produzirem em escala industrial, muitos projetos para a construção de unidades fabris estão em fase avançada, sendo que a maioria deles já está em etapas de construção ou comissionamento. Portanto, estes projetos também fazem parte do escopo deste trabalho, pois refletem as tecnologias que foram consideradas aplicáveis para fins comerciais.

Este trabalho dá continuidade aos trabalhos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos da UFRJ (LADEBIO), tanto experimentais como teóricos. Vásquez (2007) desenvolveu um processo SSF para a produção de etanol 2G usando bagaço de cana-de-açúcar. Betancur (2010) usou a mesma matéria-prima para a otimização do pré-tratamento ácido e desenvolvimento da fermentação

de pentoses. Silva (2010) utilizou biomassa residual da indústria de papel e celulose para a produção do etanol 2G. Já Barcelos (2012a) estudou o aproveitamento das frações sacarínea, amilácea e lignocelulósica do sorgo sacarino, com a mesma finalidade. Santos (2012) realizou a modificação genética da bactéria *Zymomonas mobilis* para o desenvolvimento de um processo para a co-fermentação de pentoses e hexoses, comparando com os resultados obtidos pelo mesmo micro-organismo naturalmente ocorrente. Trabalhos de cunho teórico como o realizado por Schlittler (2012) e esta dissertação tem o objetivo de identificar tendências tecnológicas e a aplicabilidade dos trabalhos experimentais.

1.2. Organização do estudo

Composta de sete capítulos, esta dissertação realizou uma abrangente coleta de informações fundamentais para a continuidade da pesquisa e desenvolvimento tecnológico do país no tema.

O primeiro capítulo contextualizou os problemas causados pela utilização não-racional das matérias-primas de fontes fósseis e introduziu a utilização de resíduos agroindustriais, florestais e urbanos, para a produção do etanol de segunda geração como uma alternativa para a mitigação dos problemas apresentados. O tema da dissertação foi apresentado, assim como a delimitação do escopo do trabalho.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os temas que tangem a temática do presente trabalho: o etanol e suas aplicações; matérias-primas para a produção do etanol; o conceito de biorrefinaria e suas diferentes plataformas tecnológicas; processos de produção de etanol por rota bioquímica e suas diferentes gerações; processos de produção de etanol por rota termoquímica; processos híbridos para a produção de etanol; a participação dos governos no desenvolvimento do etanol 2G; além da introdução de conceitos de escalonamento de processos e de desenvolvimento de processos.

As justificativas e os objetivos relativos a este trabalho são relatados no terceiro capítulo, enquanto a metodologia adotada para a busca de informações está descrita no quarto capítulo.

Os resultados e discussão foram apresentados no capítulo cinco, que está dividido em três partes. A primeira consiste em um estudo do estado da arte das empresas internacionais produtoras de etanol de segunda geração em larga escala. As empresas estão sumarizadas por região e foram brevemente apresentadas as seguintes informações: atividades da empresa, histórico do escalonamento de tecnologias para a produção de etanol de segunda geração, localização das instalações, matérias-primas e capacidades de cada unidade produtora, investimentos públicos e privados, além da descrição da tecnologia empregada. Na segunda parte do capítulo há um resumo dos resultados obtidos na pesquisa por projetos em andamento e unidades produtoras de etanol de segunda geração em larga escala. Sendo assim, esta parte do capítulo apresenta uma lista de plantas em escala industrial e outra com plantas em escala demonstrativa. Na terceira parte do capítulo foi realizada uma análise dos dados obtidos para a identificação das seguintes tendências: quanto ao tipo de rota ou plataforma tecnológica para a produção de etanol de segunda geração; quanto ao tipo de matéria-prima utilizada (considerando a rota adotada pela empresa). Considerando a rota bioquímica foram analisadas as seguintes tendências: quanto ao tipo de pré-tratamento utilizado; quanto à utilização de enzimas; quanto à concepção tecnológica do processo. Devido ao caráter dinâmico do mercado e do meio empresarial, algumas mudanças com relação às empresas também foram destacadas. Ao final deste capítulo, foi descrito um panorama do desenvolvimento do etanol 2G por região e a situação atual do Brasil.

No sexto capítulo encontram-se as conclusões obtidas a partir da execução do capítulo cinco, além de sugestões de trabalhos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas para dar embasamento textual ao trabalho estão listadas no sétimo capítulo.

Capítulo 2

2. Revisão bibliográfica

O presente capítulo apresenta um resumo sobre os assuntos relacionados à temática do presente trabalho: o etanol e suas aplicações; matérias-primas para a produção do etanol; o conceito de biorrefinaria e suas diferentes plataformas tecnológicas; processos de produção de etanol por rota bioquímica e suas diferentes gerações; processos de produção de etanol por rota termoquímica; processos híbridos para a produção de etanol; a participação dos governos no desenvolvimento do etanol 2G; além da introdução de conceitos de escalonamento de processos e de desenvolvimento de projetos.

2.1. O etanol e suas aplicações

O etanol é um líquido inflamável, incolor e volátil, de odor ardente característico e de natureza higroscópica. Quando desidratado é perfeitamente miscível em solventes orgânicos (BETANCUR, 2010; VÁSQUEZ, 2007).

Há inúmeras aplicações para o etanol, sendo as mais tradicionais a produção de bebidas alcoólicas, vinagres, fármacos, perfumes e cosméticos, corantes e vernizes, materiais explosivos, além da sua aplicação como matéria-prima de produtos da química fina (BETANCUR, 2010; VÁSQUEZ, 2007).

Não obstante, devido à demanda mundial crescente por energia, a principal aplicação do etanol tem sido como combustível veicular, substituindo a gasolina ou a ela associada. Também pode ser utilizado como insumo na produção de biodiesel (BETANCUR, 2010; VÁSQUEZ, 2007).

A Figura 2.1 a seguir apresenta diversas aplicações possíveis do etanol:

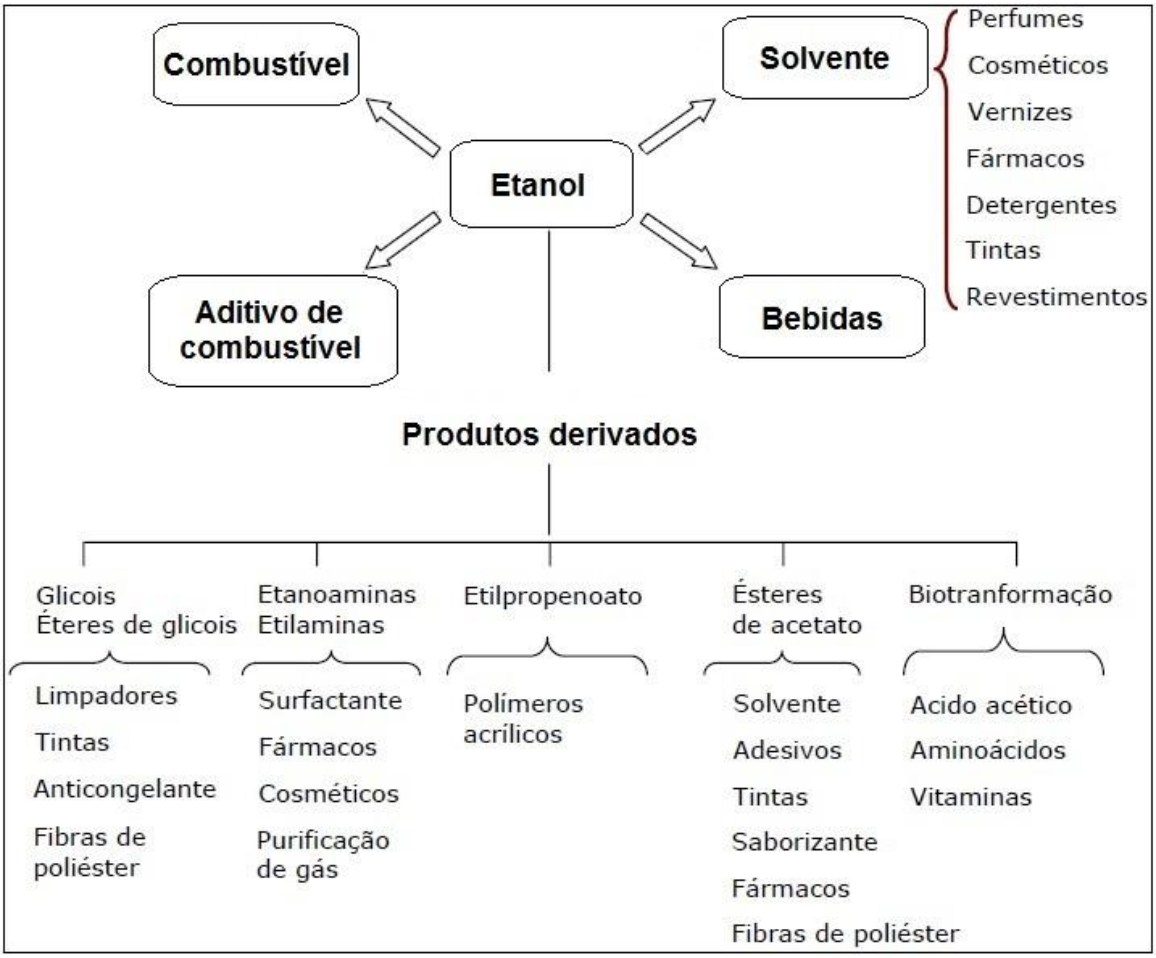

Figura 2.1. "Aplicações do etanol".

Fonte: Vásquez (2007).

2.2. Matérias-primas para a produção de etanol

Os carboidratos são matérias-primas para os processos biotecnológicos, que usam micro-organismos fermentadores para a bioconversão destes em etanol. Esses açúcares podem ser de origem sacarínea, amilácea, lignocelulósica ou biomassa algal (BARCELOS, 2012a; DAROCH *et al.*, 2013).

Para a produção por processos catalíticos, outras matérias-primas podem ser usadas. Neste contexto, o gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, pode ser convertido a etanol (SOUZA-AGUIAR *et al.*, 2010). Já o eteno petroquímico pode sofrer hidratação catalítica.

2.2.1. Matérias-primas sacaríneas

As matérias-primas sacaríneas são substratos solúveis em meio aquoso. Podem ser classificadas em diretamente fermentáveis e não diretamente fermentáveis. As primeiras são constituídas por monossacarídeos e dissacarídeos presentes em sucos de frutas. São usadas para a produção de álcool em bebidas. As não diretamente fermentáveis são compostas por dissacarídeos que requerem a ação hidrolítica da enzima invertase, produzida por micro-organismos agentes de fermentação (BARCELOS, 2012a).

Os principais açúcares são glicose, frutose, sacarose e lactose. A sacarose é um dissacarídeo de grande importância, já que é o principal substrato presente no caldo de cana-de-açúcar e nos melaços. É constituída por unidades de glicose e frutose (BARCELOS, 2012a).

As principais matérias-primas sacaríneas são o caldo de cana-de-açúcar, o melaço de cana-de-açúcar, o caldo de sorgo sacarino, a beterraba sacarina, os sucos de frutas e o soro de leite (BARCELOS, 2012a).

2.2.2. Matérias-primas amiláceas

O amido tem função biológica de armazenamento de energia facilmente recuperável. Consiste em um homopolissacarídeo formado por unidades de D-glicose, dispostas em dois tipos de frações polissacarídicas: a amilose e a amilopectina (BARCELOS, 2012a; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; ABENGOA BIOENERGIA, 2013).

A amilose é um polissacarídeo linear formado por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo α-1,4, formando planos dispostos de forma adjacente. Pode conter algumas ramificações (BARCELOS, 2012a).

A amilopectina é um polissacarídeo altamente ramificado formado por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo α-1,4 formando a cadeia principal, e por ligações glicosídicas do tipo α-1,6 formando as ramificações. Sua estrutura helicoidal e semi-cristalina é responsável pela rigidez dos grânulos de amido (BARCELOS, 2012a).

A utilização do amido para a produção de etanol requer o uso de enzimas amilolíticas para sacarificação, gerando glicose para a fermentação. Essas enzimas são altamente específicas para cada tipo de ligação. As principais são as α-amilases e as glucoamilases (LÓPEZ *et al.*, 2006; SHIGECHI *et al.*, 2004).

As principais matérias-primas amiláceas são o milho, a mandioca, o sorgo, a cevada, a aveia, o trigo, a batata e o arroz (BARCELOS, 2012a).

2.2.3. Matérias-primas lignocelulósicas

As matérias-primas lignocelulósicas são biomassas de estrutura morfológica complexa que possuem grandes quantidades de carboidratos. São compostas principalmente por três macromoléculas fortemente associadas: a celulose, a hemicelulose e a lignina (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

A Figura 2.2 a seguir mostra a estrutura deste tipo de biomassa:

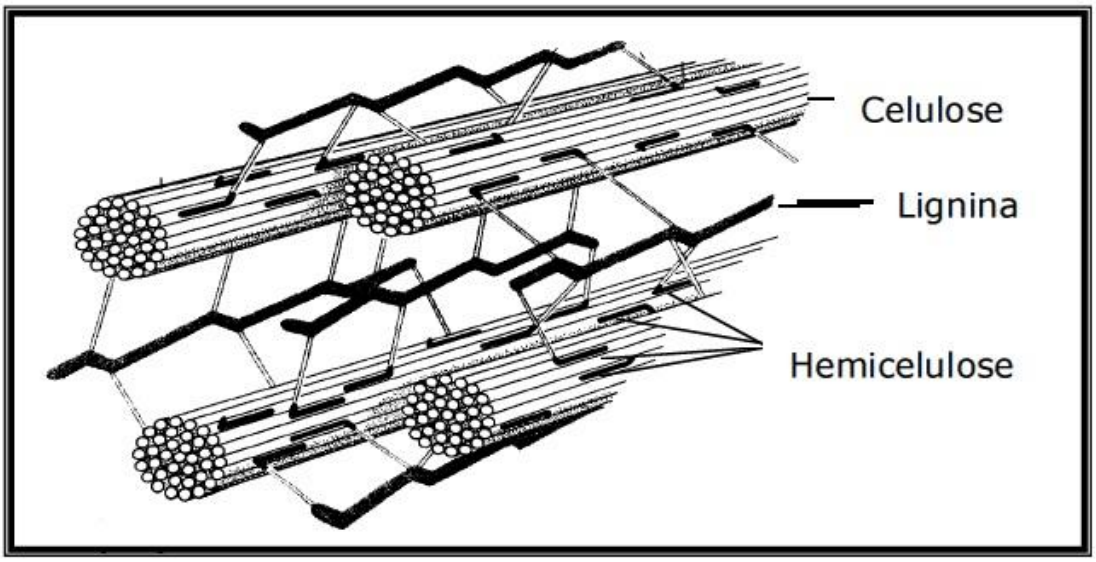

Figura 2.2. Estrutura das fibras de biomassas de composição lignocelulósica.
Fonte: Lee (1997) *apud* Vásquez (2007).

Existem diversos tipos de biomassas lignocelulósicas, que podem ser obtidas de várias fontes distintas.

Alguns tipos de biomassas lignocelulósicas obtidas como resíduos agroindustriais são: palha e bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, palha de trigo, bagaço de sorgo, talo de mandioca, dentre outros (BARCELOS, 2012a).

Atividades florestais também geram biomassas lignocelulósicas sob a forma de serragens, cavacos de madeira e polpas residuais da indústria de celulose. Em alguns casos são usadas madeiras de árvores coníferas (softwoods) e folhosas (hardwoods) (BARCELOS, 2012a; SCHLITTLER, 2012).

Há ainda as biomassas urbanas, que são constituídas pelo lixo sólido municipal (MSW), resíduos da construção civil (madeiras e serragens) e da indústria têxtil (aparas de tecido) (BARCELOS, 2012a; SCHLITTLER, 2012).

2.2.3.1. Celulose

A molécula de celulose tem função estrutural na natureza, caracterizada por alta resistência à degradação. Por isso, é o maior constituinte da parede celular dos vegetais. É um polissacarídeo de elevada cristalinidade formado por unidades monoméricas de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo β-1,4 dispostas em planos distintos. Possui partes com estrutura cristalina, altamente organizada, e outras partes com estrutura amorfa (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; ABENGOA BIOENERGIA, 2013). A Figura 2.3 a seguir apresenta a estrutura da celulose:

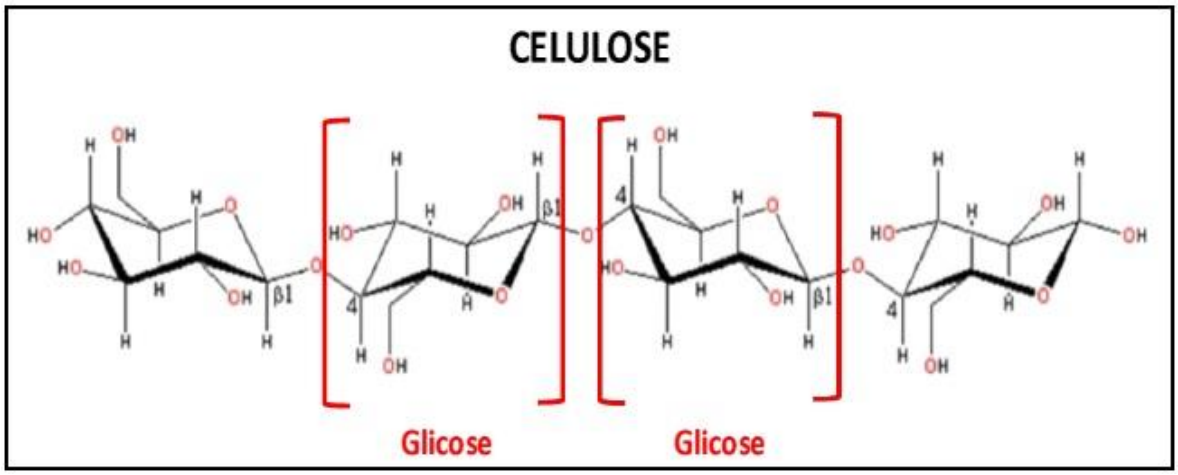

Figura 2.3. "Estrutura simplificada de celulose".
Fonte: Coughlan (1985) *apud* Pereira Jr. *et al.* (2008).

2.2.3.2. Hemicelulose

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo formado por pentoses como xilose e arabinose, além de hexoses como glicose, manose e galactose. Moléculas de

hemicelulose possuem menores pesos moleculares que moléculas de celulose, com ramificações formadas por cadeias laterais curtas de diferentes tipos de açúcares. Devido à sua estrutura, a hemicelulose é mais facilmente hidrolisável. Os principais açúcares obtidos da hemicelulose são xilose (predominante) e glicose (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

A Figura 2.4 a seguir apresenta a estrutura da hemicelulose:

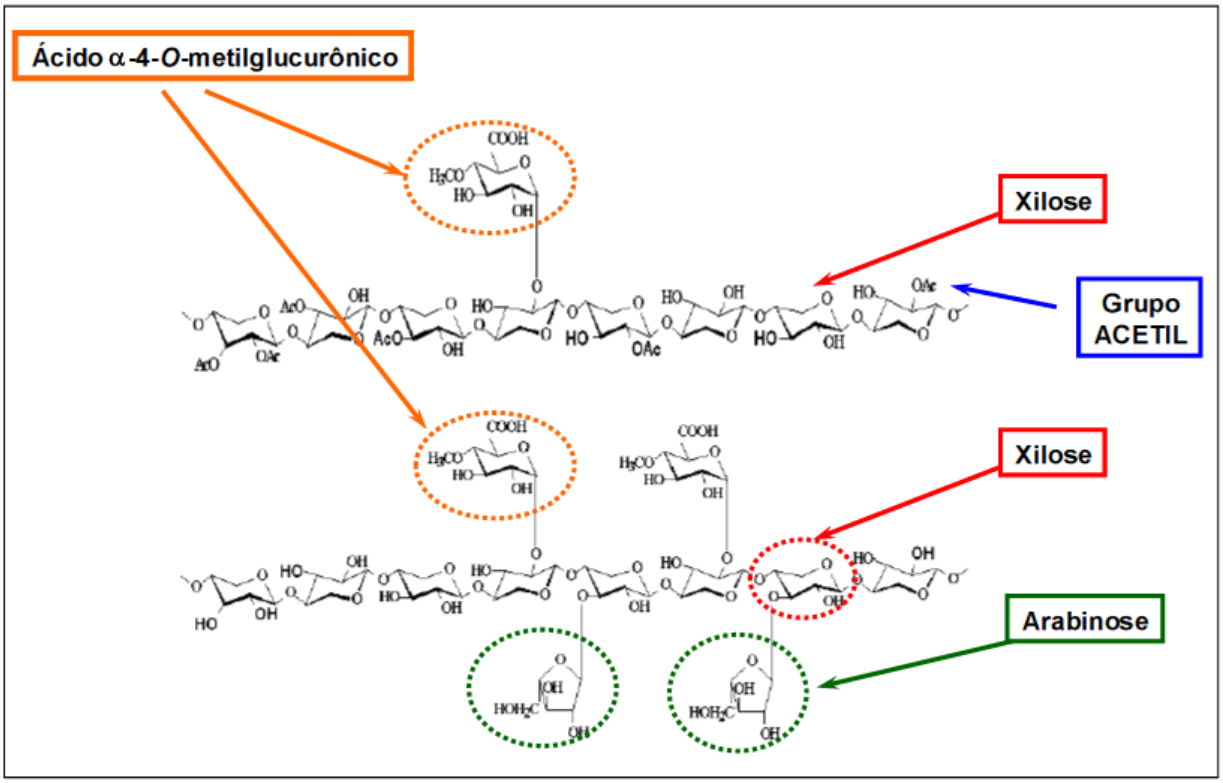

Figura 2.4. "Esquema simplificado da estrutura da hemicelulose".
Fonte: Sunna e Antranikian (1997) *apud* Pereira Jr. *et al.* (2008).

2.2.3.3. Lignina

A lignina é uma macromolécula amorfa com estrutura polifenólica, ou seja, unidades monoméricas de fenóis ligados de maneira desorganizada. Suas principais unidades monoméricas são o álcool trans-coniferílico, o álcool trans-p-cumárico e o álcool trans-sinapílico. A função da lignina na natureza é de sustentação, impermeabilização, resistência a ataques microbiológicos e à oxidação (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; VÁSQUEZ, 2007).

A Figura 2.5 a seguir mostra um esquema simplificado da estrutura da lignina:

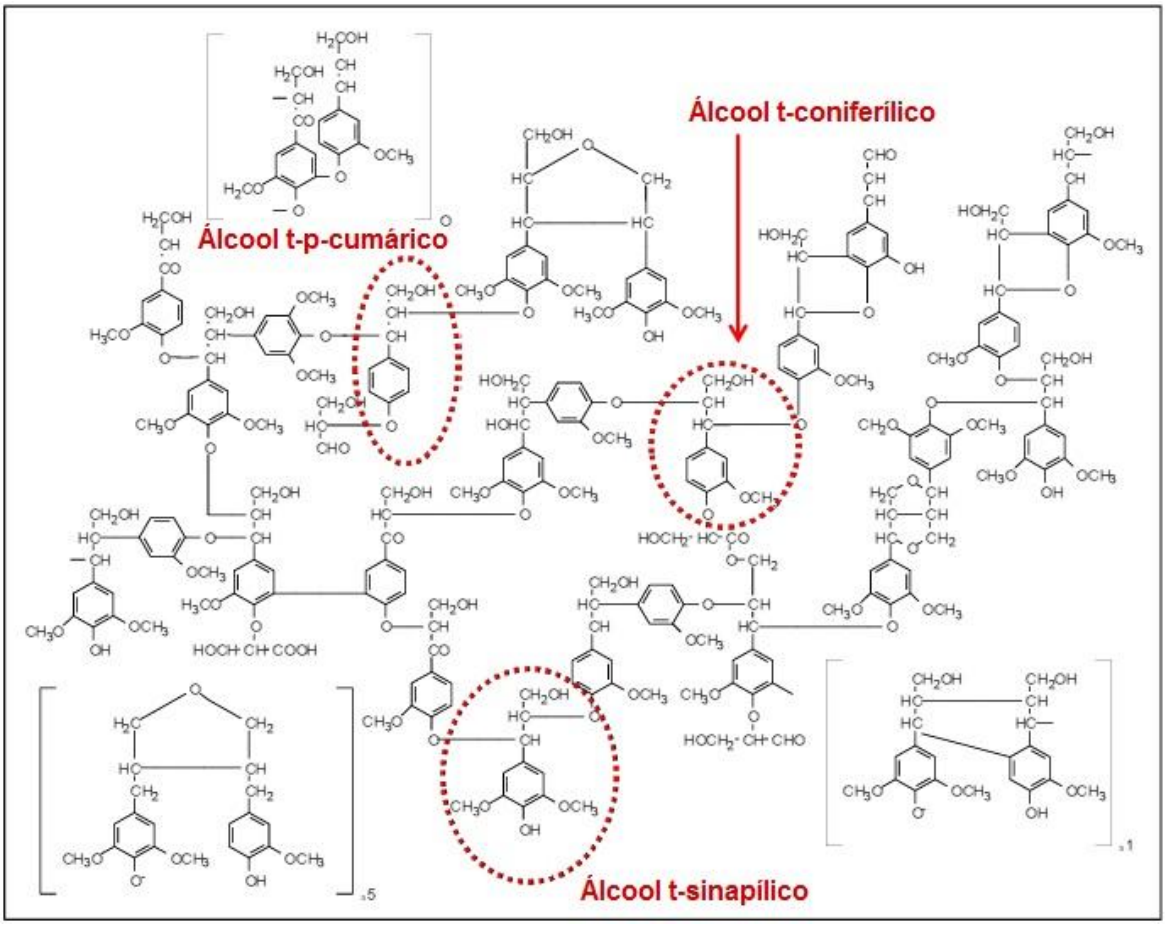

Figura 2.5. "Esquema simplificado da estrutura da lignina".

Fonte: Koning (1994) *apud* Schlittler (2012).

Deve-se ressaltar que enquanto a celulose e a hemicelulose fornecem açúcares fermentáveis, a lignina é um sólido com elevada capacidade calorífica que pode ser usado para a geração de energia nas usinas (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

2.3. As biorrefinarias

2.3.1. O conceito de biorrefinaria

As biorrefinarias são estruturas industriais que utilizam equipamentos e processos para a conversão de matérias-primas renováveis (biomassas) em energia (biocombustíveis, energia e calor) e bioprodutos (alimentos, materiais e produtos químicos). O conceito de biorrefinaria é análogo às refinarias de petróleo, as quais produzem uma variedade de combustíveis e produtos químicos a partir desta

matéria-prima de fonte fóssil (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; SOUZA-AGUIAR *et al.*, 2010; SILVA, 2010; SCHLITTLER, 2012).

As principais matérias-primas utilizadas neste contexto são: biomassas proteicas, biomassas oleaginosas, biomassas baseadas em carboidratos (SCHLITTLER, 2012).

2.3.2. Biorrefinarias: rotas bioquímica e termoquímica

Existem diferentes estratégias para a produção de etanol a partir da biomassa; que consistem em processos biotecnológicos (rota bioquímica) e processos catalíticos (rota termoquímica) (PEREIRA JR. *et al.*, 2010; SOUZA-AGUIAR *et al.*, 2010).

A **rota bioquímica** consiste em preparar a biomassa para que seus carboidratos fiquem acessíveis à ação de micro-organismos, que geram etanol como produto de seu metabolismo. Esses açúcares também podem ser usados como matéria-prima base para a produção de uma infinidade de substâncias químicas nas biorrefinarias, assim como ocorre nos complexos petroquímicos (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; WERPY e PETERSEN, 2004).

A **rota termoquímica** consiste em processos térmicos, que podem ser combinados a processos catalíticos, para a conversão de materiais carbonáceos em combustíveis, químicos e energia. Esses processos contemplam a combustão, a gaseificação e a pirólise. A combustão consiste na queima do material a altas temperaturas e excesso de ar ou oxigênio, gerando gases e energia. A gaseificação consiste em processo análogo em condições limitadas e controladas de oxigênio para a formação de gás de síntese, um importante intermediário químico. A pirólise é um processo térmico em ausência de oxigênio, com geração de bio-óleo, um intermediário precursor da geração de sólidos (carvão), líquidos (alcatrão) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono) (CRUZ, 2012; GNANSOUNOU, 2010; SOUZA-AGUIAR *et al.*, 2010; MATAR e HATCH, 2005; WITTCOFF e REUBEN, 1996).

Há ainda a possibilidade de combinar as rotas supracitadas, nos chamados **processos híbridos**. Esses processos podem ocorrer de forma sequencial ou em paralelo. Quando o processo híbrido é sequencial, ocorre a gaseificação da

biomassa e posterior fermentação do gás de síntese por bactérias do gênero *Clostridium* (GNANSOUNOU, 2010; KUNDIYANA *et al.*, 2010). Os processos híbridos que ocorrem paralelamente compreendem etapas independentes de fermentação de açúcares e gaseificação de materiais carbonáceos (normalmente a lignina). Neste caso, o produto do metabolismo do micro-organismo e o gás de síntese são submetidos a reações catalíticas, gerando etanol como produto final (VERSER e EGGEMAN, 2007; ZEACHEM, 2013).

2.4. Processos para produção de etanol por rota bioquímica

2.4.1. Produção de etanol de primeira geração

Os processos fermentativos consolidados para a produção de etanol utilizam matérias-primas sacaríneas ou amiláceas. São tecnologias maduras e utilizadas há décadas. O etanol produzido nestas condições é chamado etanol de primeira geração, ou etanol 1G (BETANCUR, 2010; VÁSQUEZ, 2007).

Nos processos que usam frações sacaríneas, os açúcares já estão prontos para serem metabolizados pelos micro-organismos, sendo necessária apenas uma etapa de extração mecânica. Em comparação com o processo anterior, os processos que usam frações amiláceas requerem uma etapa adicional de hidrólise enzimática do amido para geração de açúcares fermentáveis (VÁSQUEZ, 2007).

Para a produção de etanol, a biomassa sofre um tratamento para a liberação de açúcares, que são encaminhados a biorreatores nos quais micro-organismos realizam a fermentação. Os micro-organismos tradicionalmente usados nestes processos são as leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Posteriormente, centrífugas recuperam as células, que recebem destinação adequada. A fração líquida é enviada para a seção de separação, que normalmente contém uma coluna de destilação e uma de retificação, para a obtenção de etanol 95,5% (v/v) (chamado etanol hidratado) e vinhoto, subproduto composto por água e fração orgânica não convertida, para correta destinação. Para a obtenção de etanol anidro, vários procedimentos para a remoção de água são possíveis. Dentre eles podem ser citados (BETANCUR, 2010; SCHMIDELL *et al.*, 2001a):

- Processo de desidratação com uso de arrastadores como ciclohexano, benzeno, tricloroetileno, formiato de etila, cloreto de butila, e suas misturas;

- Processos com absorventes regeneráveis, como glicóis, glicerina e solução de carbonato de potássio em glicerol;

- Processo de separação com uso de peneiras moleculares, que consiste em adsorção química com uso de resinas zeolíticas.

A Figura 2.6 a seguir apresenta um diagrama de blocos, mostrando várias etapas similares para a utilização de matérias-primas sacaríneas e amiláceas:

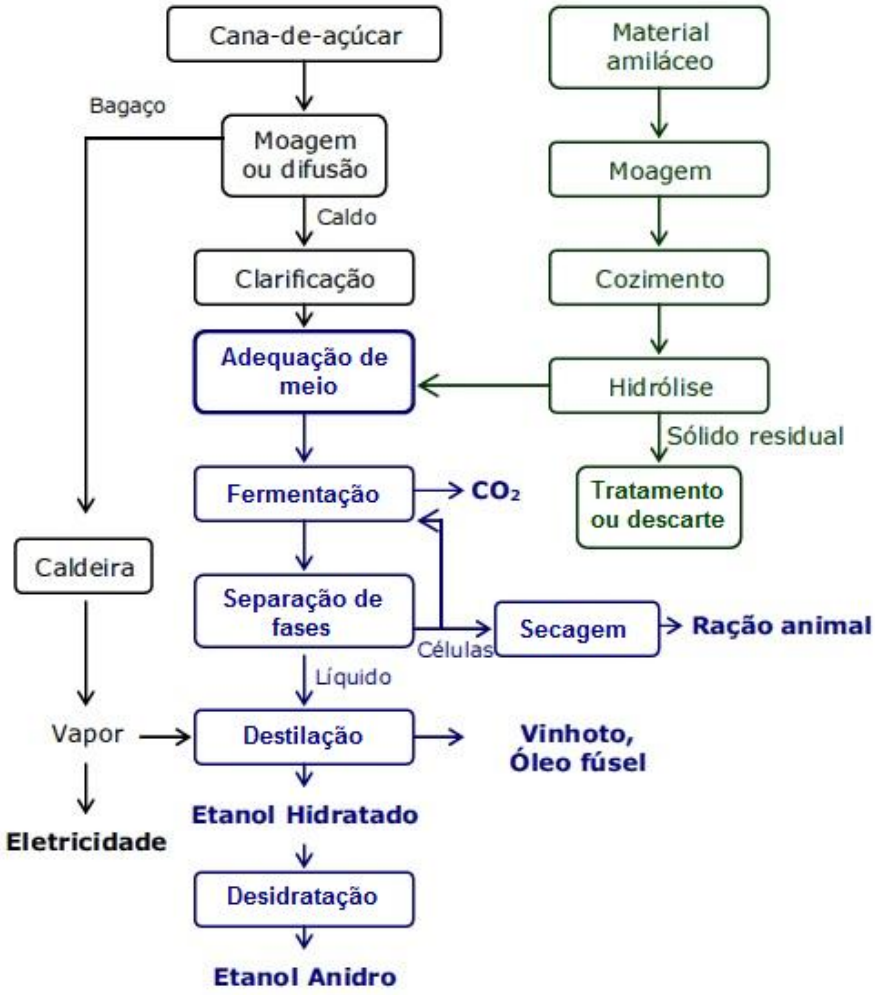

Figura 2.6. Diagrama de blocos da produção de etanol de primeira geração.
Fonte: Pereira Jr. (1991) *apud* Vásquez (2007).

Os maiores produtores mundiais deste biocombustível são os Estados Unidos, que utilizam principalmente o amido extraído de grãos de milho, e o Brasil,

que utiliza o caldo de cana-de-açúcar (fração sacarínea) (BETANCUR, 2010; VÁSQUEZ, 2007).

No caso do etanol 1G, há uma grande discussão mundial relacionada ao desvio da produção agrícola, que poderia ser destinada à alimentação, para a produção de biocombustíveis e energia (alimentos *versus* combustíveis). Neste contexto, para o cultivo das matérias-primas para a produção deste biocombustível são utilizadas grandes áreas agrícolas que poderiam ser usadas para a produção de alimentos. Neste caso, a produção de um ou outro produto fica dependente a variações em preço e demanda (BETANCUR, 2010).

2.4.2. Produção de etanol de segunda geração

Os resíduos agroindustriais, os resíduos florestais e os rejeitos urbanos tem sido alvo de grande atenção para o aproveitamento dessas biomassas de composição lignocelulósica como fontes renováveis de carbono para a produção de biocombustíveis, bioprodutos e energia (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

O etanol produzido a partir de biomassas lignocelulósicas é chamado de etanol de segunda geração, etanol 2G, ou ainda etanol celulósico. O aproveitamento dessas matérias-primas é mais intensivo em tecnologia que o aproveitamento de matérias-primas sacaríneas e amiláceas. Isto se deve ao fato da celulose ter estrutura cristalina altamente resistente à hidrólise, além de estar fortemente associada à lignina. Esta associação forma uma barreira que impede o acesso microbiológico ou enzimático ao substrato (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Segundo Hendriks e Zeeman (2009), os processos convencionais para a produção de etanol de segunda geração por rota bioquímica compreendem basicamente cinco etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação, separação dos produtos e tratamento da fração líquida.

2.4.2.1. Pré-tratamento

2.4.2.1.1. Introdução ao pré-tratamento

Como já mencionado, os materiais lignocelulósicos são formados principalmente por celulose, hemicelulose e lignina fortemente ligados. Para gerar

açúcares fermentáveis, os materiais lignocelulósicos devem sofrer pré-tratamento para diminuir a recalcitrância e desmontar o complexo lignina-celulose, separando as diferentes frações. Deve-se ressaltar que as condições operacionais empregadas no processamento desses materiais podem gerar substâncias inibitórias à ação dos micro-organismos nos processos fermentativos (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

O pré-tratamento pode ser realizado por processos físicos (cominuição do material por fragmentação ou moagem), físico-químicos (explosão com vapor catalisada ou não), químicos (hidrólise ácida, ozonólise ou deslignificação oxidativa), ou biológicos (microbianos ou enzimáticos). A decomposição de celulose e hemicelulose em monossacarídeos pode ocorrer durante o pré-tratamento ou em etapas posteriores (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Após o pré-tratamento, efeitos comumente observados são a dissolução total ou parcial da hemicelulose, alteração da estrutura da lignina e alteração na estrutura cristalina da celulose, tornando a celulose mais acessível às enzimas hidrolíticas. A estabilidade térmica, ácida e alcalina da hemicelulose depende da sua composição e de suas ramificações na molécula (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; PETERSEN *et al.*, 2009).

2.4.2.1.2. Eficiência do pré-tratamento

Devido à heterogeneidade dos materiais lignocelulósicos, considerando composições variáveis de celulose, hemicelulose e lignina, o melhor pré-tratamento depende do tipo de material que será usado. Pré-tratamentos distintos tem efeitos distintos sobre a biomassa (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Segundo Schlittler (2012), um dos pré-tratamentos mais empregados é o **pré-tratamento ácido**. A eficiência de tecnologias de pré-tratamento ácido depende da busca pelo sinergismo entre temperatura, tempo de exposição e acidez do meio. O objetivo é obter a maior conversão da biomassa com a menor geração possível de substâncias inibitórias aos processos fermentativos. A formação de quantidades consideráveis desses compostos torna necessária a adição de etapas de destoxificação, onerosas ao processo.

Temperaturas elevadas favorecem a hidrólise. Todavia, temperaturas muito altas degradam os açúcares liberados, formando furfurais, que são substâncias inibitórias aos processos fermentativos. Pré-tratamentos com exposição do complexo lignocelulósico por tempo muito grande também formam inibidores. Portanto, temperaturas maiores implicam em tempos menores e vice-versa (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

A **acidez do meio** também é dependente da temperatura, devido à dissociação de moléculas de água a altas temperaturas. Por isso, a busca por este sinergismo é complexa, pois os efeitos de **temperatura, tempo e acidez** são dependentes entre si e ocorrem em sentidos opostos (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Tamanhos de partícula também interferem na eficiência do pré-tratamento. É desejável trabalhar com tamanhos de partículas menores para aumentar a superfície de contato disponível para a ação dos agentes hidrolíticos. Todavia, partículas demasiadamente pequenas dificultam os processos de separação. Em pré-tratamentos como a explosão com vapor são desejáveis partículas relativamente maiores (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

2.4.2.1.3. Tipos de pré-tratamento

Os pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos podem ser classificados como: mecânicos, térmicos, químicos, biológicos, ou outras tecnologias para pré-tratamento. Em alguns casos são adotadas estratégias de pré-tratamento em dois estágios para recuperar as frações celulósica e hemicelulósica separadamente (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; GALVEZ e RICHARDS, 2008a).

Normalmente são utilizados moinhos de facas para cominuição do material lignocelulósico, reduzindo o tamanho das partículas e a cristalinidade, além de aumentar a superfície de contato (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Um procedimento que tem sido adotado por algumas empresas é o chamado **pré-tratamento mecânico**. Apesar de industrialmente ter recebido esta denominação, o processo tem início com uma etapa mecânica e termina com um **pré-tratamento biológico** (utilização de combinação de enzimas com o objetivo de hidrolisar a hemicelulose e deslignificar o material lignocelulósico). Neste processo, a biomassa lignocelulósica pode passar por um moinho de facas para uma redução preliminar do

tamanho do material (etapa opcional). Posteriormente a biomassa vai para o equipamento principal do pré-tratamento, que é um **moinho coloidal** provido de um sistema de moagem e mistura em fase líquida, realizando a cominuição final do material para a realização da hidrólise enzimática (abordada na próxima seção) (GALVEZ e RICHARDS, 2008a; BEVILL, 2011a).

O fundamento deste **pré-tratamento mecânico/biológico** é baseado na obtenção de tamanhos de partícula ótimos para a realização de uma eficiente hidrólise enzimática. As partículas formadas não devem ser muito grandes, o que dificultaria sistemas de bombeamento e a ação de enzimas, criando problemas operacionais e diminuindo os rendimentos. Partículas finas estão intimamente associadas a elevados rendimentos em etanol, entretanto não podem ser finas demais, pois dificulta a ação das centrífugas nos processos de separação de sólidos não convertidos. Quando os **moinhos coloidais** são usados, as partículas misturadas à água ficam em tamanho homogêneo e ideal para a posterior ação das enzimas. Isto representa grande vantagem em relação ao moinho de facas, que produz partículas relativamente grandes e não homogêneas (GALVEZ e RICHARDS, 2008a; BEVILL, 2011a).

O processo térmico mais simples é **pré-tratamento hidrotérmico** (*Liquid Hot Water* – LHW), também conhecido como **termohidrólise**. Consiste na hidrólise de polissacarídeos por adição de água a altas temperaturas e pressões, em agitação contínua. Uma das vantagens deste método é que a hemicelulose é principalmente solubilizada na forma de oligossacarídeos ao invés de monossacarídeos, o que reduz o risco de degradação da fração solúvel. Além disso, esse método possui altas taxas de recuperação de pentoses e não é necessária a adição de químicos para realização do pré-tratamento, podendo ser usados em pequenas quantidades para ajustes de pH e redução de riscos de corrosão nos reatores. A desvantagem é que parte dos oligômeros formados pode ficar ligada à celulose, dificultando a posterior ação das celulases (INGRAM *et al.*, 2011; PETERSEN *et al.*, 2009).

O principal pré-tratamento térmico é a **explosão com vapor (*steam explosion*)**, que consiste na compressão e descompressão rápidas. O material imerso em água é submetido a pressões elevadas com vapor de alta pressão, a temperaturas elevadas. Posteriormente, é submetido à redução instantânea de pressão. Com isso,

a água impregnada nas fibras passa bruscamente do estado líquido para o vapor, rompendo as ligações estruturais do material lignocelulósico. A fase líquida resultante é composta por açúcares e alguns subprodutos derivados da hemicelulose. Quando é adicionado algum químico, como o ácido sulfúrico, para facilitar o desmembramento da fibra, o processo é chamado **explosão com vapor catalisada** (PEREIRA JR. *et al.*, 2008). O grande problema da explosão com vapor é que a severidade do processo normalmente gera quantidades consideráveis de substâncias inibitórias aos processos fermentativos (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Quanto aos pré-tratamentos químicos, podem ser usados álcalis, ácidos, gases, agentes oxidantes, solventes, dentre outros (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Os **pré-tratamentos ácidos** são bastante utilizados, devido às elevadas taxas reacionais, ao reduzido consumo de ácidos e o baixo custo comparado a pré-tratamentos alcalinos. Entretanto, deve-se levar em consideração a corrosividade desses processos que oneram custos com materiais dos equipamentos e manutenção, além da elevada formação de inibidores em determinadas condições. O objetivo é a solubilização da hemicelulose, tornando a celulose mais acessível às enzimas. O reagente mais comum é o ácido sulfúrico diluído (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

O **pré-tratamento com sulfito** (*SPORL – Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocellulose*) é muito útil para biomassas derivadas de madeira ou para a indústria de papel e celulose, pois é adaptável à infraestrutura e aos equipamentos existentes deste setor, diminuindo os custos com pesquisa e desenvolvimento e os riscos associados ao escalonamento do processo. Esse procedimento consiste no tratamento químico com solução de sulfito (sulfito de sódio, cálcio ou magnésio). A redução da recalcitrância ocorre por efeitos combinados da dissolução das hemiceluloses, despolimerização parcial da celulose, deslignificação parcial, sulfonação parcial da lignina e aumento da superfície de contato (PAN e ZHU, 2011).

Os **pré-tratamentos alcalinos** são comumente usados em materiais que possuem baixo teor de lignina, pois estes processos apresentam baixas taxas de recuperação deste material. Neste processo ocorre consumo de soda pela própria biomassa, além da dificuldade para sua recuperação (INGRAM *et al.*, 2011).

Há ainda o **processo *organosolv*** que emprega soluções diluídas de álcalis com outros solventes como o etanol. Este método apresenta excelente solubilização de lignina e da hemicelulose, porém esta última é parcialmente solubilizada. Tem sido reportado na literatura que este é o melhor processo para produção de lignina de alta pureza em uma biorrefinaria, já que apresenta altas taxas de recuperação. Entretanto, é uma tecnologia pouco desenvolvida e gera muitos inibidores, pois grande parte da lignina e seus compostos fenólicos ficam solubilizados na fração líquida (INGRAM *et al.*, 2011; WÖRMEYER *et al.*, 2011).

Os **pré-tratamentos oxidativos** usam agentes oxidantes (como o ácido peracético e o peróxido de hidrogênio) para remoção de hemicelulose e lignina da biomassa suspensa em água. Muitas vezes o oxidante não é seletivo e reage com hemicelulose e celulose. Além disso, há grande risco de formação de substâncias inibitórias, já que ocorre oxidação da lignina e compostos aromáticos solúveis são formados. A principal vantagem desses processos é o baixo consumo de energia (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Oxigênio pode ser usado como agente oxidante no processo de explosão com vapor, no pré-tratamento denominado **explosão húmida (*wet explosion*)**. Funciona com a pressurização do sistema com oxigênio e descompressão a temperaturas elevadas. Observa-se que quanto maior a pressão parcial de oxigênio, maior a concentração de açúcares totais e xilose no hidrolisado. Entretanto, a formação de inibidores é menor a baixas pressões parciais de oxigênio. Este pré-tratamento foi desenvolvido como uma alternativa à explosão com vapor, sendo a principal vantagem a menor geração de compostos inibidores aos processos fermentativos. A desvantagem é que a hemicelulose fica parcialmente disponível para a fermentação, o que pode requerer o uso de enzimas (xilanases) ou de realização de hidrólise com ácido diluído para aumentar o rendimento em etanol (AHRING *et al.*, 1999).

No processo de **expansão com amônia (AFEX – ammonia fiber explosion)** é considerada a elevada solubilidade da hemicelulose em meios alcalinos. Não obstante, a lignina também é solúvel em pH elevado, o que pode gerar a necessidade de etapas de destoxificação devido à presença de compostos fenólicos em solução (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Outros pré-tratamentos menos convencionais podem ser empregados, como o uso de irradiação com micro-ondas e líquidos iônicos (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

2.4.2.2. Hidrólise enzimática

A hidrólise da celulose pode ocorrer quimicamente ou enzimaticamente. Não obstante, a hidrólise química tem sido abandonada devido às condições operacionais mais severas e consequentemente maiores quantidades de inibidores gerados (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Devido à maior cristalinidade e complexidade da molécula de celulose, a quantidade de enzimas requerida para a realização de sua hidrólise enzimática é muito maior do que a usada para a hidrólise enzimática do amido. Devido a esses elevados consumos, as enzimas possuem um grande impacto econômico na produção de etanol 2G. O desenvolvimento de preparados enzimáticos mais eficazes e econômicos que permitam reduzir a dosagem representa um interesse estratégico para a competitividade deste biocombustível, já que grande parte do custo de produção está atrelada ao consumo dessas enzimas (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; ABENGOA BIOENERGIA, 2013; FOCUS ON CATALYSTS, 2008a).

As enzimas que atuam hidroliticamente sobre a celulose são as celulases, que são capazes de atuar sobre as ligações β-1,4. Essas enzimas podem ser classificadas em (PEREIRA JR. *et al.*, 2008):

- Endoglucanases, que atuam nas ligações internas da celulose;
- Exoglucanases, que atuam nas regiões externas da celulose;
- β-glucosidases, que hidrolisam oligossacarídeos a glicose.

As endoglucanases iniciam o processo, atuando randomicamente nas regiões amorfas da celulose e liberando oligossacarídeos com terminais redutores e não-redutores (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

As exoglucanases são constituídas principalmente pelas celobiohidrolases (CBH). As celobiohidrolases I (CBH I) hidrolisam terminais redutores, enquanto as celobiohidrolases II (CBH II) hidrolisam terminais não redutores. No caso das celobiohidrolases ocorre inibição pelo produto de hidrólise (celobiose) (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

As β-glucosidases hidrolisam celobiose e oligossacarídeos solúveis, gerando glicose. Também sofrem inibição por seu produto de hidrólise (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

A Figura 2.7 a seguir ilustra a atuação dessas enzimas sobre a celulose:

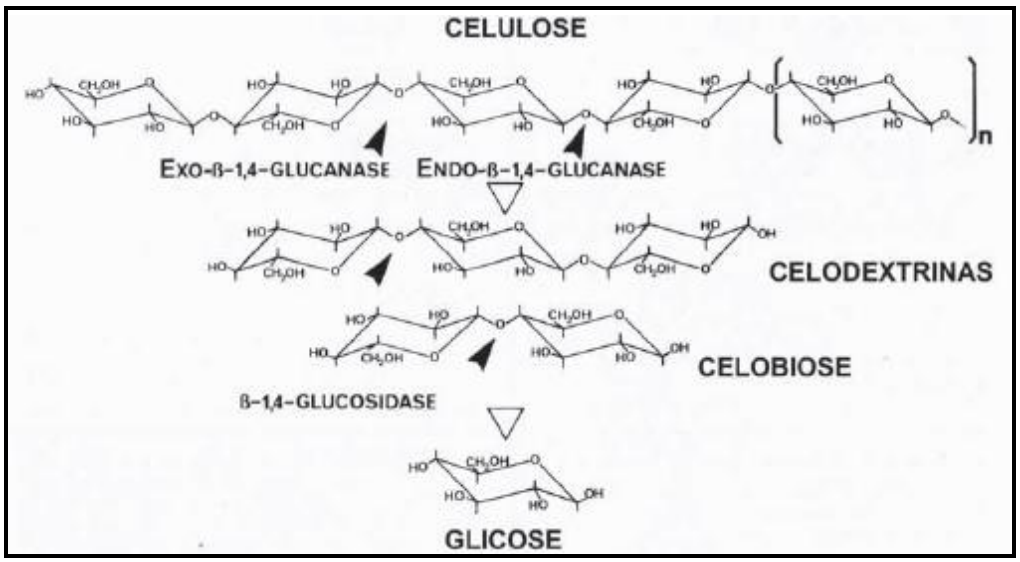

Figura 2.7. "Enzimas envolvidas na hidrólise da celulose".

Fonte: Pereira Jr. *et al.* (2010)

Como citado, cada tipo de celulase sofre inibição por seus respectivos produtos de hidrólise. Sendo assim, torna-se necessária a atuação conjunta, em proporções que podem ser otimizadas, sob a forma de sinergismo. As principais formas de sinergismo são (PEREIRA JR. *et al.*, 2008):

- Sinergia endo-exo: As endoglucanases atuam nas regiões amorfas da fibra, liberando terminais redutores e não redutores para a atuação das exoglucanases;

- Sinergia exo-exo: As celobiohidrolases atuam simultaneamente nos terminais redutores e não redutores;

- Sinergia exo-BG: As celobiohidrolases liberam celobiose, que são substratos para as β-glucosidases.

Além da necessidade de atuação sinérgica, devem ser considerados problemas relativos à Transferência de Massa, já que as enzimas se difundem em um meio líquido e atuam em um sólido (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Muitos micro-organismos já foram estudados para a produção dessas enzimas (*Penicillium funiculosum, Trichoderma harzianum, Trichoderma reesei, Aspergillus niger,* dentre outros). Entretanto, para a produção de um preparado

enzimático ótimo, devem ser utilizadas misturas de enzimas e proteínas acessórias produzidas por mais de uma espécie de micro-organismo. A produção de xilanases para a hidrólise da hemicelulose é desejável (PEREIRA JR. *et al.*, 2008). Alternativamente, pode-se realizar modificação genética para que um determinado micro-organismo seja capaz de produzir e expressar diferentes tipos de proteínas e enzimas, em proporções adequadas (GALVEZ e RICHARDS, 2008b; GALVEZ e RICHARDS, 2008c).

2.4.2.3. Concepções tecnológicas para a produção de etanol 2G

As estratégias tecnológicas para a produção de etanol 2G consideram principalmente as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática associada à produção de enzimas ou utilização de preparados comerciais, fermentação de diferentes tipos de açúcares, além de etapas de separação como centrifugação e destilação (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Os desenvolvimentos de tecnologia tendem a buscar integração entre as etapas supracitadas, diminuindo os custos de projeto com menos equipamentos, além da redução dos custos operacionais com menor consumo de energia e utilidades (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

Neste contexto, quatro concepções tecnológicas têm sido reconhecidas pelas comunidades científica e industrial, a saber (PEREIRA JR. *et al.*, 2008):

- Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF);
- Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF);
- Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF);
- Bioprocesso Consolidado (CBP).

2.4.2.3.1. Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF)

As concepções tecnológicas mais antigas usavam agentes químicos como catalisadores da hidrólise total da biomassa, como no caso da hidrólise com ácido forte concentrado, em condições severas de temperatura e pH. Entretanto, estes processos geram hidrolisados com concentrações elevadas de substâncias inibitórias aos processos fermentativos, requerendo etapas de destoxificação.

Nesses casos não é possível a realização da fermentação de forma simultânea ao processo hidrolítico ou a diluição dos hidrolisados para aumentar a fermentabilidade. Além disso, o aproveitamento de pentoses e hexoses exigia o desenvolvimento de micro-organismos geneticamente modificados (BETANCUR, 2010).

Posteriormente, foram desenvolvidos processos nos quais ocorre a hidrólise parcial da biomassa, através de condições mais brandas de temperatura e pH (como no caso do pré-tratamento com solução de ácido sulfúrico diluído), gerando duas frações. A primeira fração é formada por uma corrente líquida composta por açúcares oriundos da hemicelulose. A segunda fração é denominada celulignina, sólido composto majoritariamente por celulose e lignina, que pode sofrer etapa de deslignificação alcalina (a lignina é álcali-solúvel) para aumentar a acessibilidade das celulases ao substrato. A partir desta etapa, várias concepções tecnológicas são possíveis (BARCELOS *et al.*, 2012b; SCHLITTLER, 2012; BETANCUR, 2010; BETANCUR e PEREIRA JR., 2010).

Considerando o processo de Hidrólise e Fermentação em Separado, a partir do processo descrito no parágrafo anterior, deve-se ressaltar que a hidrólise enzimática da celulose é realizada em condições favoráveis de temperatura e pH, com eventuais etapas intermediárias de diluição para evitar o efeito da inibição das enzimas pela glicose e pela celobiose. Esta etapa é realizada separadamente da fermentação (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; SCHLITTLER, 2012; BETANCUR, 2010), como apresentado no digrama de blocos a seguir (Figura 2.8):

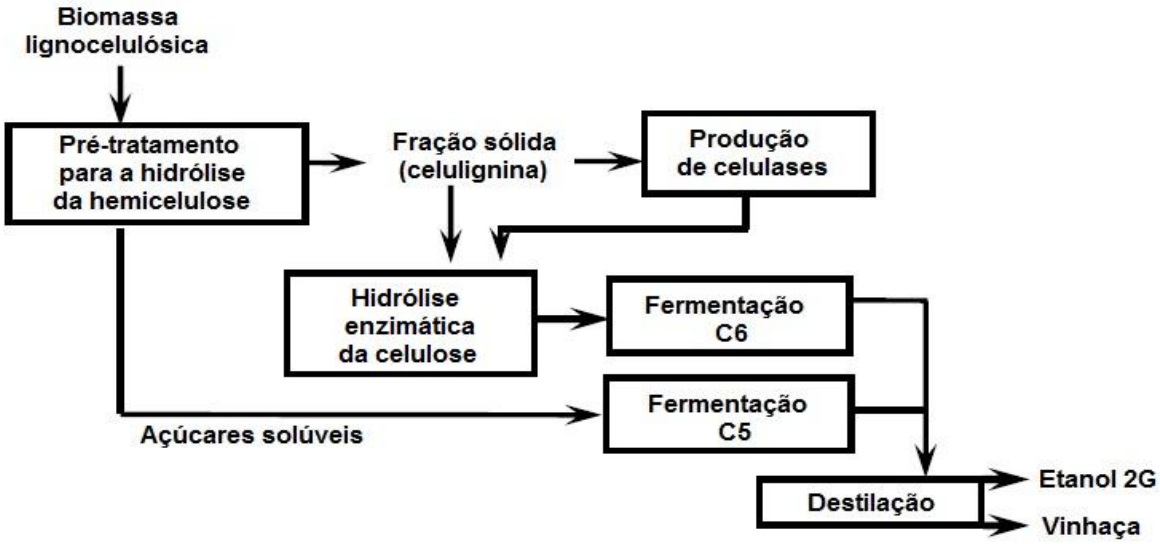

Figura 2.8. Diagrama de blocos do processo de Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF).

Fonte: Wingren *et al.* (2003) *apud* Pereira Jr. *et al.* (2008)

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria *Zymomonas mobilis* são capazes de metabolizar naturalmente hexoses. Não obstante, esses micro-organismos são incapazes de metabolizar pentoses (SANTOS, 2012; VÁSQUEZ, 2007). Apesar disso, outros micro-organismos como a levedura *Pichia stipitis* são capazes de fermentar xilose, que é a principal pentose, a etanol (BETANCUR, 2010).

2.4.2.3.2. Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)

Uma alternativa para evitar que a ação das celulases sofra inibição pelo produto da hidrólise da celulose é consumir a glicose à medida que esta é gerada. Isto é o que ocorre no processo de Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF). O problema deste processo é que as condições operacionais ideais para a atuação das enzimas não são as mesmas da fermentação. Por isso, devem-se desenvolver enzimas que atuem em temperaturas e valores de pH próximos aos ideais para a fermentação (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

A Figura 2.9 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo SSF:

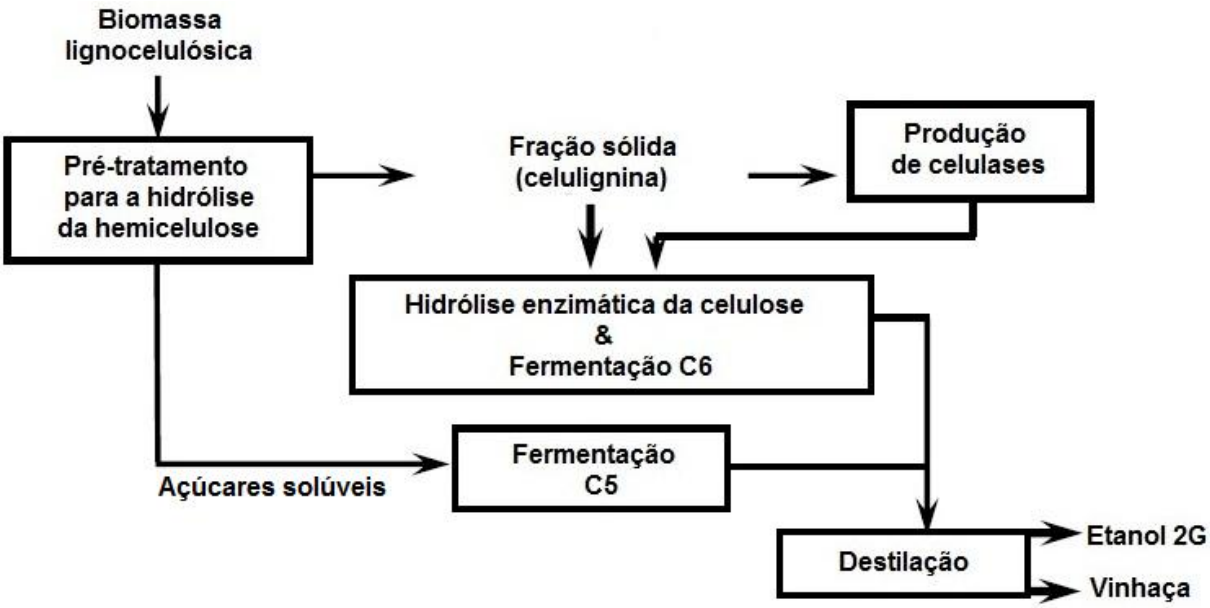

Figura 2.9. Diagrama de blocos do processo de Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).
Fonte: Wingren *et al.* (2003) *apud* Pereira Jr. *et al.* (2008)

2.4.2.3.3. Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF)

Outra concepção tecnológica considera que em um mesmo biorreator seja realizada simultaneamente a hidrólise enzimática, e a fermentação de pentoses e hexoses por um micro-organismo capaz de fermentar estes açúcares (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; SANTOS, 2012).

Apesar de algumas linhagens naturalmente ocorrentes serem capazes de realizar esta função, os rendimentos em etanol não são satisfatórios. Por isso, a principal característica destes processos é a utilização de micro-organismos geneticamente modificados para aumentar a produtividade em etanol. Os micro-organismos mais pesquisados para esta finalidade são a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria *Zymomonas mobilis* (SANTOS, 2012; GALVEZ e RICHARDS, 2008b; GALVEZ e RICHARDS, 2008c).

Considerando que menos reatores são utilizados, há menores gastos com energia e utilidades, além de menos equipamentos requeridos no processo. Esta estratégia é chamada Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF) (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; SANTOS, 2012).

A Figura 2.10 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo SSCF:

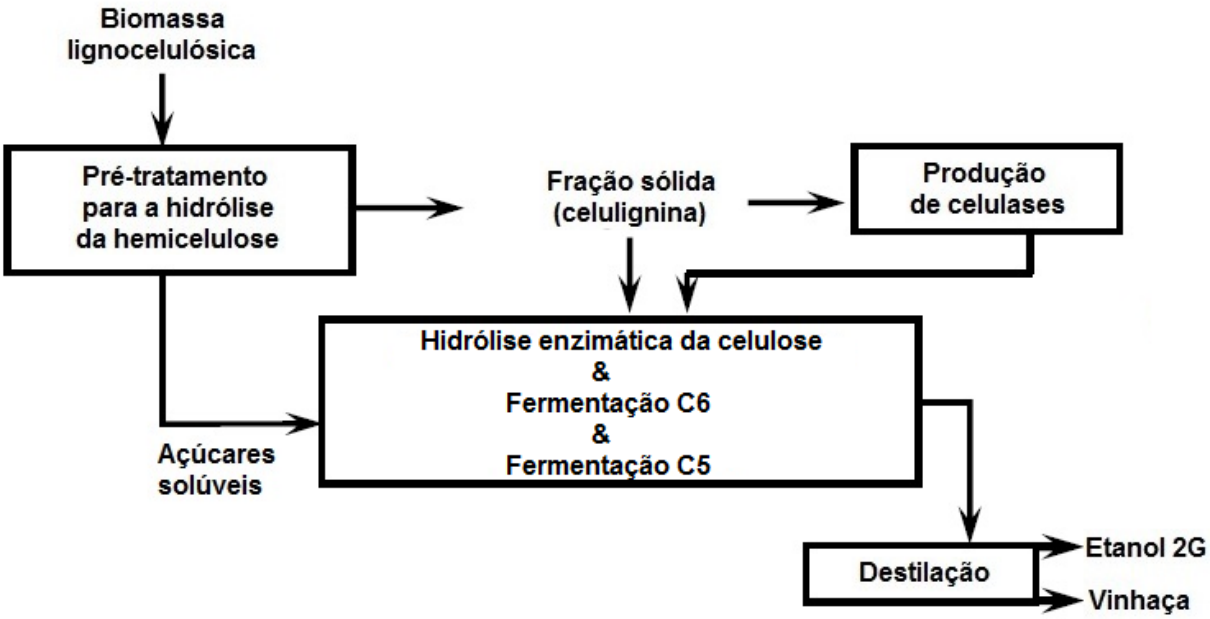

Figura 2.10. Diagrama de blocos do processo de Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF).

Fonte: Wingren *et al.* (2003) *apud* Pereira Jr. *et al.* (2008)

2.4.2.3.4. Hidrólise e Co-Fermentação em Separado

Há ainda uma concepção tecnológica diferente das anteriores, mas de grande relevância, já que muitas empresas produtoras de etanol têm avançado no escalonamento dos processos usando esta estratégia. Consiste na realização da hidrólise enzimática separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses por um micro-organismo capaz de metabolizar estes açúcares. Assim como no processo anterior, a produtividade em etanol pode ser aumentada através de modificações genéticas deste micro-organismo fermentador.

A Figura 2.11 a seguir apresenta um diagrama de blocos da tecnologia descrita:

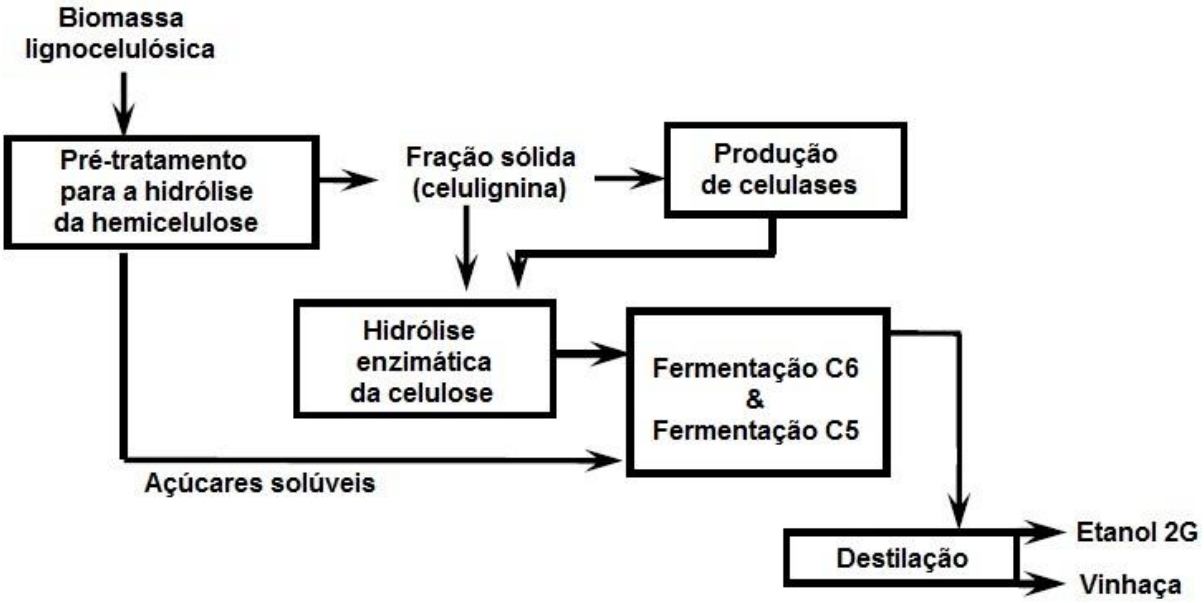

Figura 2.11. Diagrama de blocos do processo de Hidrólise e Co-Fermentação em Separado.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Galvez e Richards (2008a) e Bevill (2011a)

Neste processo ocorre integração apenas na etapa de fermentação, porém existe facilidade na separação e recuperação de células após a etapa de fermentação (PEREIRA JR., 2013).

2.4.2.3.5. Bioprocesso Consolidado (CBP)

A concepção tecnológica mais complexa e intensiva em tecnologia é o Bioprocesso Consolidado (CBP). Este processo também é o mais integrado, pois um

micro-organismo geneticamente modificado deve ser capaz de realizar, em etapa única, a produção de enzimas hidrolíticas (celulases e xilanases), a sacarificação da celulose e da hemicelulose, e a fermentação de pentoses e hexoses (PEREIRA JR. *et al.*, 2008; HASUNUMA e KONDO, 2012a).

A Figura 2.12 apresenta um diagrama de blocos da tecnologia descrita:

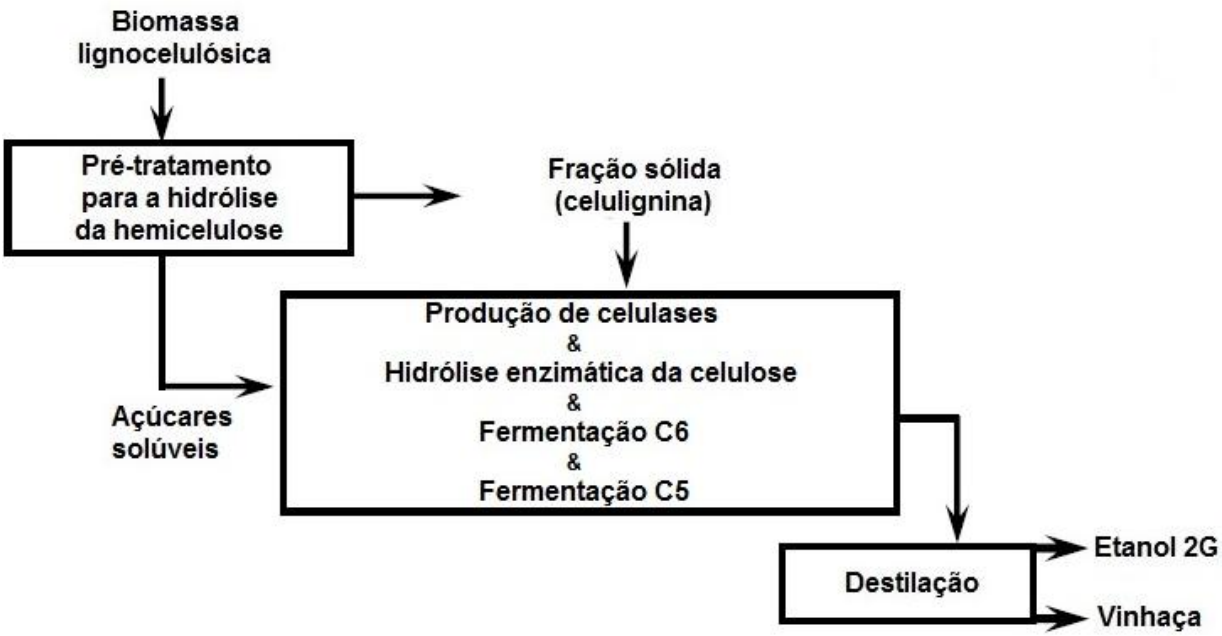

Figura 2.12. Diagrama de blocos do Bioprocesso Consolidado (CBP).
Fonte: Wingren *et al.* (2003) *apud* Pereira Jr. *et al.* (2008)

A modificação de um dado micro-organismo requer a adição de vários genes para expressar diferentes enzimas. Segundo Hasunuma e Kondo (2012a), dentre os micro-organismos que já foram estudados para a etapa de Biologia Molecular podem ser citadas as bactérias das espécies *Clostridium thermocellum*, *Clostridium cellulolyticum*, *Escherechia coli*, *Klebsiella oxytoca* e *Zymomonas mobilis*, além das leveduras das espécies *Saccharomyces cerevisiae*, *Hansenula polymorpha*, *Kluyveromyces marxianus* e *Scheffersomyces stipitis*.

A Figura 2.13 a seguir exemplifica a ação de uma levedura recombinante hipotética durante o Bioprocesso Consolidado:

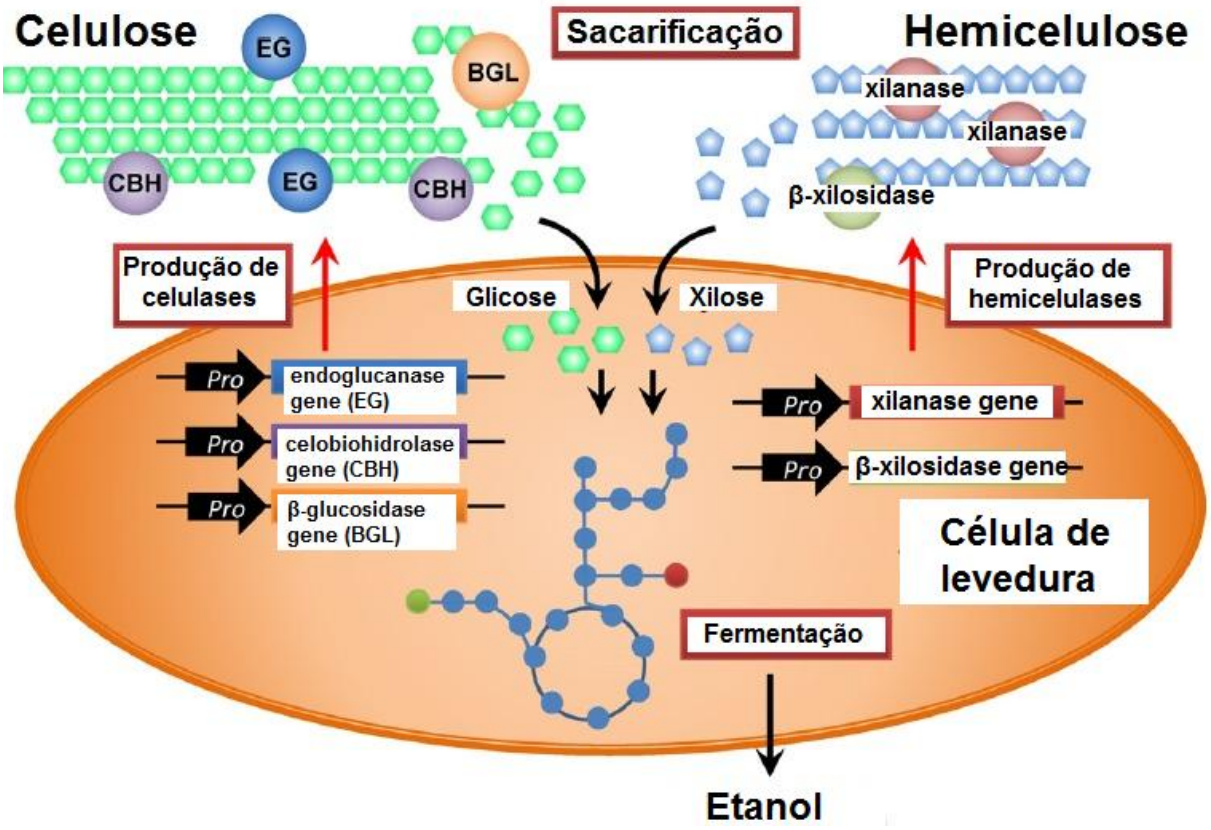

Figura 2.13. Células de leveduras recombinantes desenvolvidas para o Bioprocesso Consolidado. Fonte: Hasunuma e Kondo (2012b)

2.4.3. Produção de etanol de terceira geração

Um tipo de tecnologia portadora de futuro para a produção de etanol consiste na fermentação dos açúcares presentes na biomassa algal (macroalgas). O etanol produzido desta forma é chamado etanol de terceira geração, ou etanol 3G (HARGREAVES *et al.*, 2013).

Algumas vantagens do uso de macroalgas: são materiais de baixa recalcitrância para procedimentos de hidrólise (não contém lignina), crescem mais rápido do que culturas terrestres, não ocupam áreas cultiváveis, não requerem consumo de água potável para seu cultivo, são grandes sequestrantes de carbono (CO_2) e não requerem o uso de fertilizantes para seu cultivo (a produção de fertilizantes emite CO_2) (DAROCH *et al.*, 2013; HARGREAVES *et al.*, 2013).

A maior facilidade nos procedimentos de hidrólise é uma das principais vantagens e motivos de aposta na produção de etanol 3G, já que a elevada

recalcitrância da matriz lignocelulósica onera os custos de produção do etanol 2G (DAROCH *et al.*, 2013).

Existem três grupos de macroalgas estudadas para a produção de etanol 3G: as verdes, as vermelhas e as marrons, cada uma contendo diferentes tipos de carboidratos ligados a uma fina camada de celulose constituinte das paredes celulares (DAROCH *et al.*, 2013; HARGREAVES *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2011).

A biomassa algal contêm celulose, hemicelulose e amido. Adicionalmente, as macroalgas contêm heteropolissacarídeos que dependem da espécie. As algas vermelhas são compostas principalmente por polímeros de galactose modificada, como a carragenana e o agar. Algumas espécies de algas marrons são ricas em manitol e contêm grandes quantidades de laminarana, um polissacarídeo composto por unidades de glucopiranose com terminais de D-manitol (DAROCH *et al.*, 2013).

As estratégias de processamento são análogas à produção de etanol de segunda geração; requerendo pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação, sempre considerando a grande diversidade de açúcares das biomassas em questão (DAROCH *et al.*, 2013; HARGREAVES *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2011).

2.4.4. Integração da produção de etanol de diferentes gerações

A produção de etanol por rota bioquímica e suas respectivas estratégias de processamento são altamente dependentes dos tipos de matérias-primas empregados. Não obstante, após manipulação e tratamento prévio de algumas biomassas, os açúcares fermentáveis obtidos podem ser os mesmos. Sob outro ponto de vista, uma determinada espécie de micro-organismo pode ser capaz de fermentar vários carboidratos em solução. Neste contexto, inúmeros projetos de biorrefinarias podem ser desenvolvidos considerando a integração entre diferentes gerações, com diversas vantagens inerentes.

A produção de etanol 2G é considerada estratégica, pois se estima que seja possível aumentar em cerca de 45% (estimados a partir do uso de bagaço ou palha de cana-de-açúcar como matérias-primas) a produção de etanol 1G, já consolidada, sem competir com a produção de alimentos e sem aumentar áreas cultiváveis (GRANBIO, 2013). Há grandes benefícios almejados pela indústria no mundo inteiro, para aumentar a competitividade, com a integração entre essas gerações, a saber:

- O resíduo da produção de etanol 1G é matéria-prima para a produção de etanol 2G (facilidade de logística);

- A lignina produzida pela unidade de etanol 2G tem capacidade calorífica suficiente para gerar energia em ambas as unidades;

- Integração energética;

- Compartilhamento de equipamentos, como fermentadores, bombas, trocadores de calor, centrífugas e colunas;

- Compartilhamento de sistemas de utilidades;

- Compartilhamento de sistemas de transporte e estocagem de matérias-primas e produtos.

O trabalho publicado por Dias *et al.* (2013) apresenta um estudo que considera a integração da produção de etanol 1G e 2G a partir do caldo e do bagaço de cana-de-açúcar. Na figura 2.14 a seguir é apresentado o diagrama de blocos da biorrefinaria proposta:

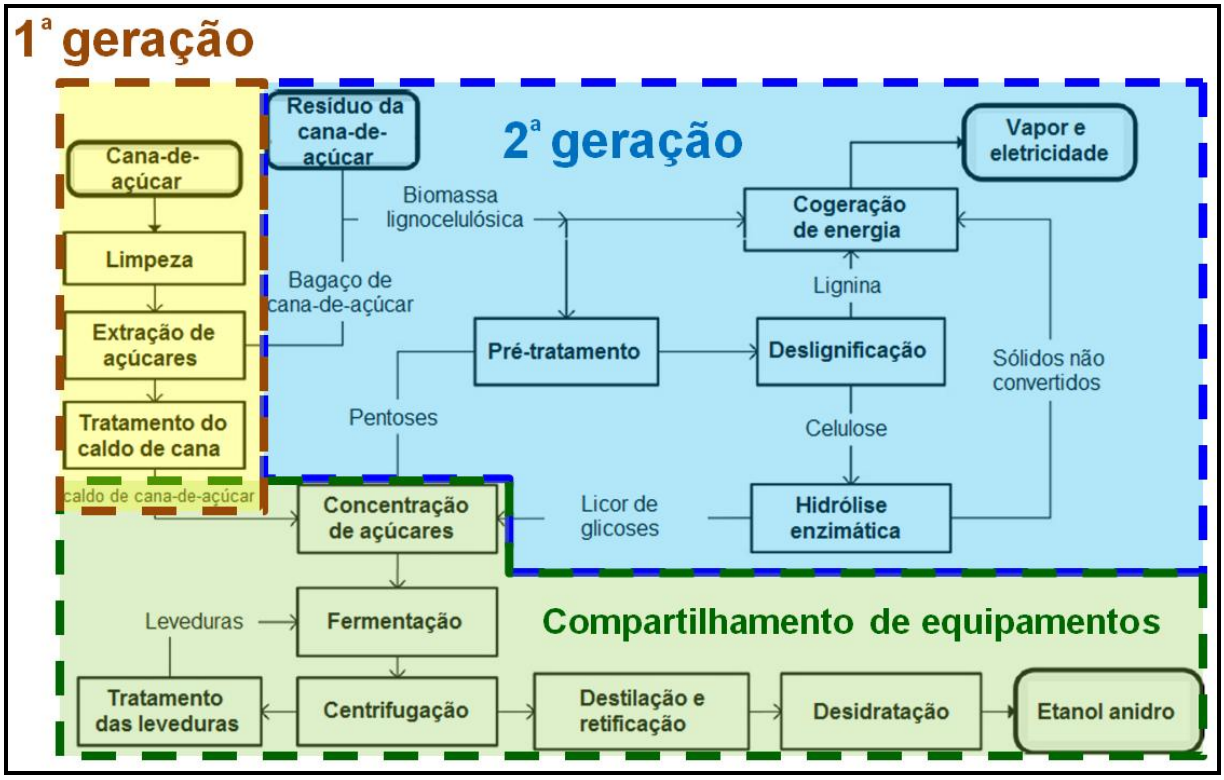

Figura 2.14. Diagrama de blocos da produção de etanol 1G e 2G de forma integrada a partir do caldo e do bagaço de cana-de-açúcar.

Fonte: Adaptado de Dias *et al.* (2013).

Considerando diversos tipos de matérias-primas e açúcares para a integração 1G e 2G, pode ser desenvolvida uma biorrefinaria mais abrangente, como proposta no diagrama de blocos a seguir:

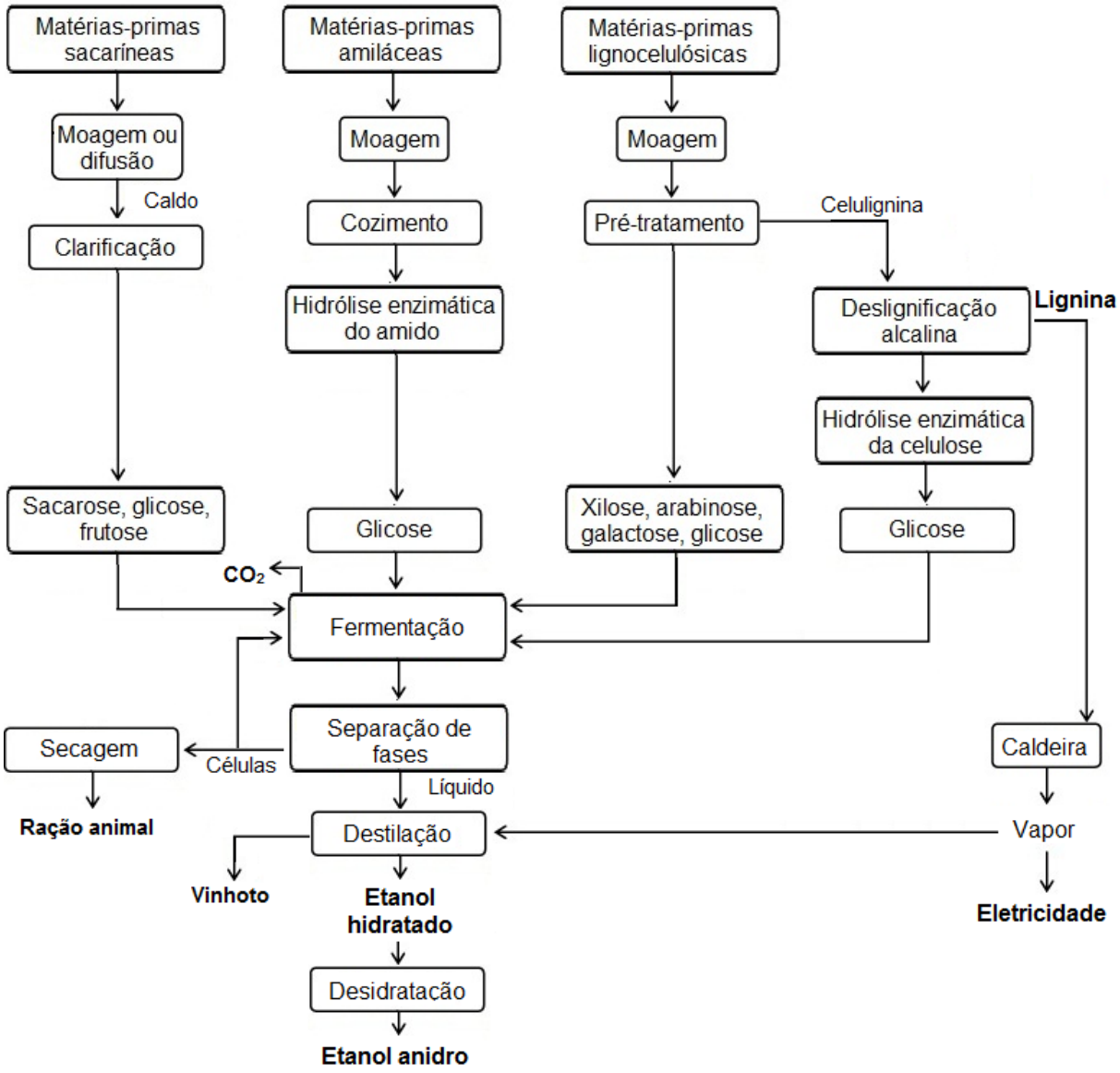

Figura 2.15. Diagrama de blocos da produção de etanol 1G e 2G de forma integrada a partir de matérias-primas sacaríneas, amiláceas e lignocelulósicas.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Pereira Jr. (1991) *apud* Betancur (2010) e Pereira Jr. (1991) *apud* Barcelos (2012a).

2.5. Processos para produção de etanol por rota termoquímica

Dentre os processos apresentados na seção “Biorrefinarias: rotas bioquímica e termoquímica”, o processo de gaseificação é o utilizado para a produção de etanol por rota termoquímica. Consiste na reação de materiais carbonáceos em altas temperaturas e condições controladas de oxigênio, ar ou vapor d’água, em proporções subestequiométricas para evitar a combustão completa, em equipamentos denominados gaseificadores (CRUZ, 2012).

O produto gerado nos gaseificadores é o gás de síntese, que consiste em uma mistura gasosa composta principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), além de dióxido de carbono (CO_2) (principal subproduto), em proporções que variam de acordo com o tipo de material processado. Este gás é uma matéria-prima extremamente versátil para a produção de uma infinidade de combustíveis e químicos, através de processos catalíticos (CRUZ, 2012; GNANSOUNOU, 2010; SOUZA-AGUIAR *et al.*, 2010; MATAR e HATCH, 2005; WITTCOFF e REUBEN, 1996).

A Figura 2.16 a seguir apresenta alguns destes produtos:

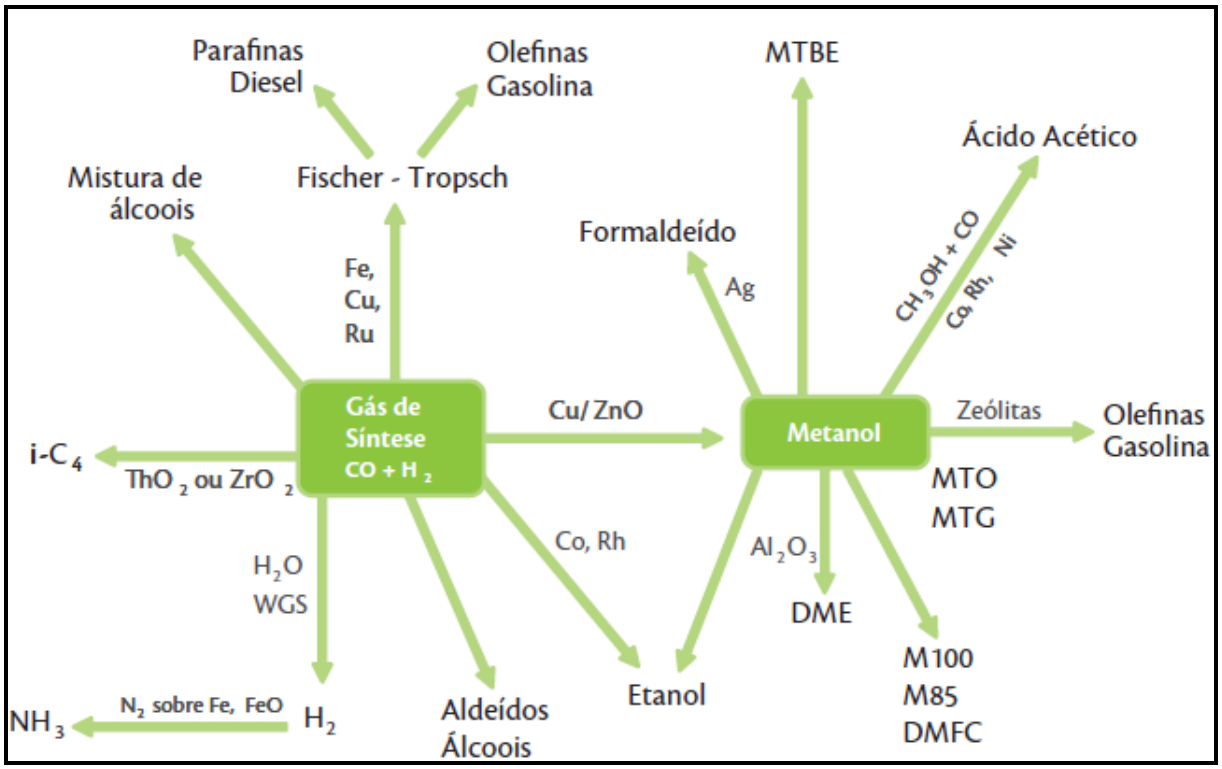

Figura 2.16. “Rotas potenciais a partir de gás de síntese”.

Fonte: Souza-Aguiar *et al.* (2010)

Para a conversão direta do gás de síntese a etanol, os catalisadores mais comuns são à base cobalto (Co), ródio (Rh) ou dissulfeto de molibdênio (MoS_2). Os grandes desafios para a redução dos custos de produção por rota termoquímica são o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo, com elevados rendimento e seletividade; além da seleção do tipo de gaseificador, para mitigar problemas operacionais causados pelas matérias-primas (CRUZ, 2012; VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012; PERALES *et al.*, 2011).

A conversão catalítica do gás de síntese a etanol pode ocorrer em uma única etapa, ou em duas etapas produzindo metanol como intermediário químico (PERALES *et al.*, 2011; GNANSOUNOU, 2010).

A Figura 2.17 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo de produção de etanol por rota termoquímica em duas etapas:

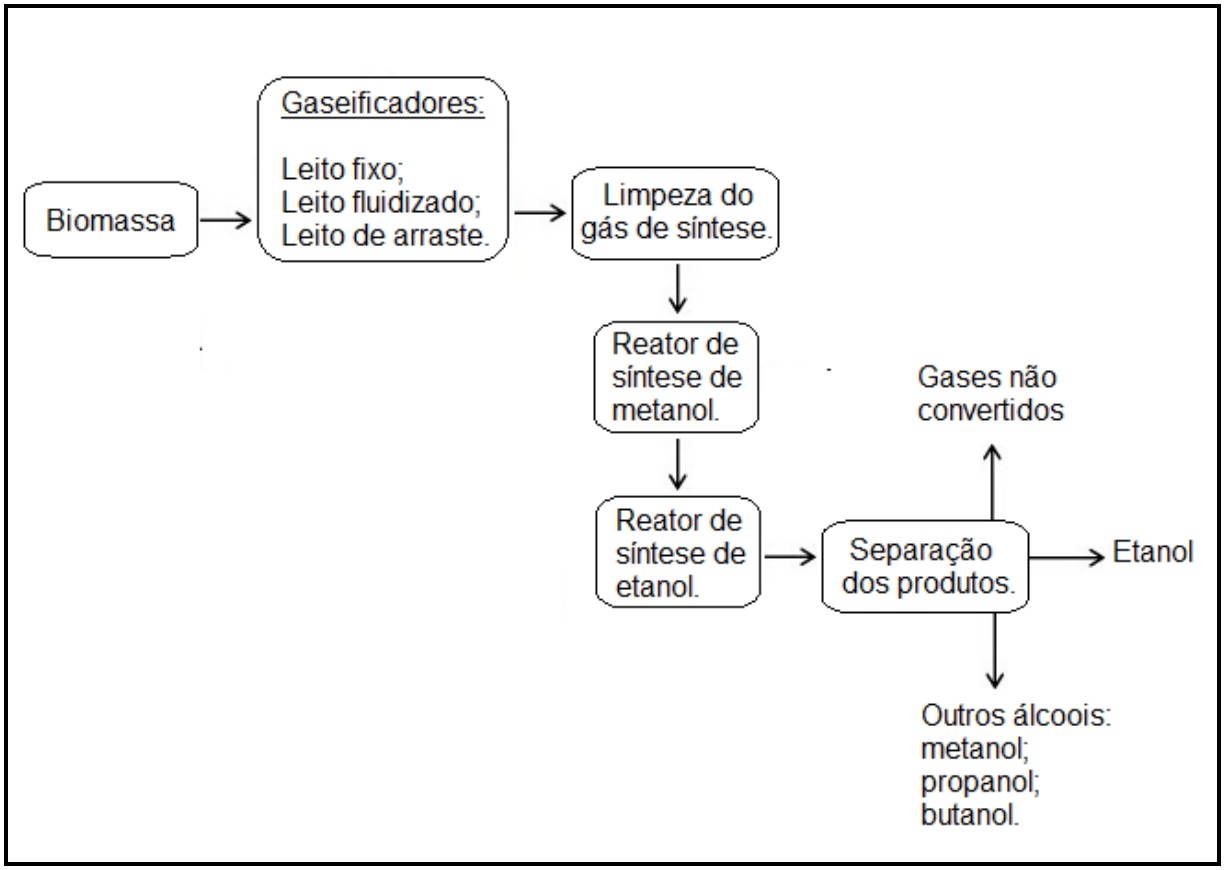

Figura 2.17. Diagrama de blocos da produção de etanol por rota termoquímica em duas etapas.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Kirkels e Verbong (2011) *apud* Cruz (2012).

A equação estequiométrica da conversão do gás de síntese a etanol está discriminada a seguir (VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012):

$$2\ CO + 4\ H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O \qquad \text{(equação 1)}$$

Neste processo também pode ocorrer formação de etanol por hidrogenação do dióxido de carbono (VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012):

$$2\ CO_2 + 6\ H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3\ H_2O \qquad \text{(equação 2)}$$

Etanol também pode ser produzido em duas etapas, através da formação de metanol como intermediário químico, como apresentado nas equações estequiométricas a seguir (VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012):

$$CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad \text{(equação 3)}$$

$$CH_3OH + CO + 2\ H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O \qquad \text{(equação 4)}$$

Diferentemente dos processos biotecnológicos, que são altamente específicos, os processos químicos produzem sub-produtos. Sendo assim, o desenvolvimento do catalisador (cinética) e a seleção das condições operacionais ótimas (termodinâmica) devem favorecer elevadas seletividades.

Os principais subprodutos desses processos são álcoois superiores, que podem ser formados como apresentado nas equações estequiométricas a seguir (VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012; PERALES *et al.*, 2011):

$$nCO + 2n\ H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH \qquad \text{(equação 5)}$$

$$C_nH_{2n+1}OH + CO + 2\ H_2 \rightarrow C_{n+1}H_{2n+3}OH + H_2O \qquad \text{(equação 6)}$$

Os principais álcoois superiores produzidos são propanol, butanol e pentanol. Outros subprodutos formados em menores proporções são: alcanos, olefinas, cetonas, aldeídos, ésteres e ácido acético (VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012; PERALES *et al.*, 2011).

Uma importante reação colateral é conhecida como "*water gas shift*" (WGS) que consiste no consumo de monóxido de carbono pela água, formando mais hidrogênio. Em certas condições esta reação pode ser de interesse, caso haja necessidade de ajuste na relação H_2/CO, que é um dos principais parâmetros da utilização de gás de síntese como matéria-prima. A relação H_2/CO ótima é igual a 2. A equação química desta reação está discriminada a seguir (VAN DER HEIJDEN e PTASINSKI, 2012; TRIPPE *et al.*, 2011):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \text{(equação 7)}$$

Apesar de a rota termoquímica possibilitar a utilização de diferentes tipos de matérias-primas carbonáceas, a Agência Internacional de Energia (IEA) definiu uma margem de abrangência para o etanol de segunda geração, restringindo à utilização de biomassas de composição lignocelulósica, nos processos BTL (*biomass-to-liquids*). Efluentes gasosos industriais também têm sido considerados devido ao apelo ecológico (sustentabilidade). Sendo assim, etanol produzido usando petróleo, carvão e gás natural por rota termoquímica não tem sido considerado etanol 2G. Esta definição tem sido aceita em todo o mundo (BACOVSKY *et al.*, 2013; VOEGELE, 2012a).

2.6. Processos híbridos para produção de etanol

Existem desenvolvimentos tecnológicos com o objetivo de integrar as rotas bioquímica e termoquímica, tornando-as complementares, como alternativa para a produção de combustíveis e químicos.

Um possível processo híbrido consiste na gaseificação da biomassa seguida de fermentação (WILKINS e ATIYEH, 2011; KUNDIYANA *et al.*, 2010).

Os processos termoquímicos agregam maior flexibilidade para a utilização de matérias-primas, pois podem gaseificar qualquer material carbonáceo. A fermentação do gás de síntese oferece grandes vantagens devido à especificidade dos biocatalisadores, baixos gastos com energia, além de não requerer ajustes na relação H_2/CO nem a remoção do CO_2. Outra vantagem é que a utilização da biotecnologia dispensa a necessidade de catalisadores de alto custo (metais nobres

ou raros) com vida útil limitada devido ao envenenamento (desativação sem possibilidade de regeneração) (WILKINS e ATIYEH, 2011; KUNDIYANA *et al.*, 2010; YOUNESI, 2005).

Os micro-organismos que metabolizam o gás de síntese pertencem a uma classe de bactérias anaeróbicas denominadas acetogênicas, que são capazes de produzir acetato e outros químicos (WILKINS e ATIYEH, 2011; KUNDIYANA *et al.*, 2010; YOUNESI, 2005; MÜLLER, 2003; LJUNGDAHL, 1986).

A Figura 2.18 a seguir apresenta a via de acetil-CoA (ou via de Wood-Ljungdahl) para a biossíntese de etanol a partir de monóxido de carbono (CO):

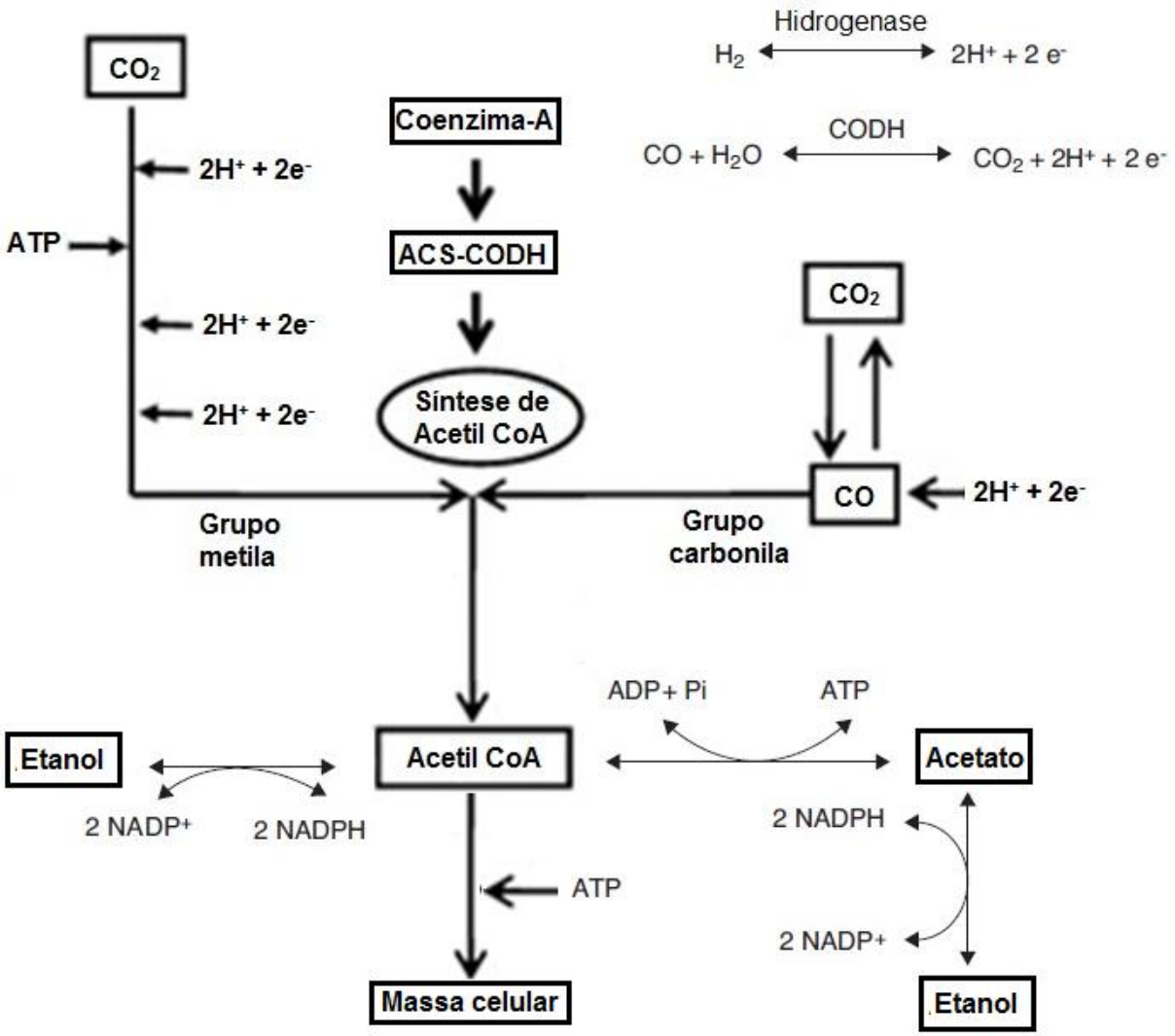

Figura 2.18. Via de Wood-Ljungdahl para a produção de etanol usando CO como substrato.
Fonte: Adaptado de Wilkins e Atiyeh (2011) e de Diekert e Wohlfarth (1994)

Bactérias acetogênicas capazes de produzir diretamente o etanol são denominadas heteroacetogênicas, sendo as principais as das espécies *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium carboxidivorans, Clostridium autoethanogenum, Eubacterium limosum, Clostridium ragsdalei* (também conhecida como *Clostridium* cepa P11) e *Alkalibaculum bacchi.* Todas utilizam a via de Wood-Ljungdahl e podem utilizar H_2 como fontes de elétrons, e CO e CO_2 como fonte de carbono (WILKINS e ATIYEH, 2011).

Apesar do gás de síntese não requerer a remoção de CO_2 nem ajustes na relação H_2/CO, sua composição é fator determinante no aproveitamento do carbono para a produção de etanol (WILKINS e ATIYEH, 2011).

As equações estequiométricas a seguir mostram a influência da composição do gás de síntese nos produtos finais. A energia-livre de Gibbs nas condições padrão (apresentada ao lado das equações) mostra a espontaneidade de cada reação. Quanto mais negativo o valor, mais espontânea (ou termodinamicamente favorecida) (WILKINS e ATIYEH, 2011):

$6\ CO + 3\ H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4\ CO_2$	$\Delta G^0 = -\ 217{,}8$ kJ/mol	(equação 8)
$3\ CO + 3\ H_2 \rightarrow C_2H_2OH + CO_2$	$\Delta G^0 = -\ 157{,}6$ kJ/mol	(equação 9)
$2\ CO + 4\ H_2 \rightarrow C_2H_2OH + H_2O$	$\Delta G^0 = -\ 137{,}6$ kJ/mol	(equação 10)
$2\ CO_2 + 6\ H_2 \rightarrow C_2H_2OH + 3\ H_2O$	$\Delta G^0 = -\ 97{,}5$ kJ/mol	(equação 11)

As equações acima mostram que quanto maior a relação H_2/CO melhor é o aproveitamento do carbono para a produção de etanol, pois a formação de CO_2 é minimizada (WILKINS e ATIYEH, 2011).

O diagrama de blocos a seguir resume o processo em questão (Figura 2.19):

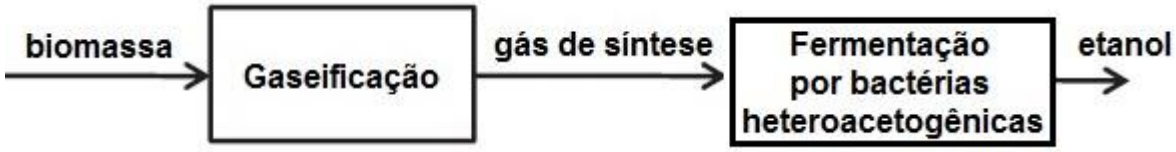

Figura 2.19. Diagrama de blocos da produção de etanol 2G por processo híbrido que utiliza bactérias heteroacetogênicas para a fermentação de gás de síntese.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Wilkins e Atiyeh (2011)

Há ainda bactérias capazes de metabolizar gás de síntese ou açúcares, gerando ácido acético como produto final. Essas bactérias são denominadas homoacetogênicas, sendo as mais conhecidas as das espécies *Clostridium thermoaceticum* e *Clostridium formicoaceticum* (DIEKERT e WOHLFARTH, 1994; WOOD, 1991; LJUNGDAHL, 1986).

Quando o substrato utilizado é o gás de síntese, o caminho metabólico é a via de Wood-Ljungdahl. Entretanto, estes micro-organismos também metabolizam açúcares como glicose, frutose e xilose, por outros caminhos metabólicos, sendo que nestes casos todo o carbono dos açúcares é convertido ao produto desejado, sem perdas sob a forma de CO_2 (DIEKERT e WOHLFARTH, 1994; WOOD, 1991; LJUNGDAHL, 1986; ANDREESEN *et al.*, 1973).

Segundo Ljungdahl (1986), a bioconversão de glicose e xilose a ácido acético pela bactéria *Clostridium thermoaceticum* pode ser representada pelas seguintes equações estequiométricas, respectivamente:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3\ CH_3COOH \qquad \text{(equação 12)}$$

$$2\ C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5\ CH_3COOH \qquad \text{(equação 13)}$$

O mesmo autor afirma que a fermentação de glicose pela bactéria supracitada ocorre pela via de *Embden-Meyerhof-Parnas*, gerando acetato e CO_2. Logo em seguida, o CO_2 gerado também é convertido a acetato, gerando a equação 1 acima, como observado nas equações estequiométricas 3 e 4 a seguir:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH + 2\ CO_2 + 8\ H^+ + 8\ e^- \qquad \text{(equação 14)}$$

$$2\ CO_2 + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow CH_3COOH + 2\ H_2O \qquad \text{(equação 15)}$$

A Figura 2.20 a seguir apresenta o caminho metabólico para a utilização de glicose como substrato:

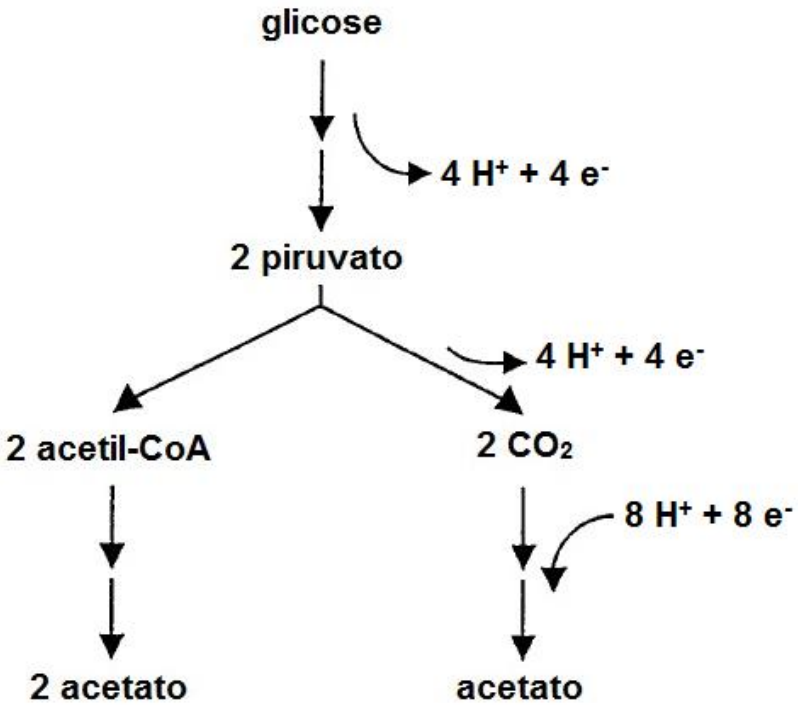

Figura 2.20. Caminho metabólico para a produção de ácido acético usando glicose como substrato. Fonte: Diekert e Wohlfarth (1994).

A produção de ácido acético por micro-organismos homoacetogênicos tem sido alvo de pesquisas e desenvolvimento para a produção deste químico e de etanol 2G, que pode ser produzido pela conversão catalítica do ácido acético em uma ou mais etapas. A grande vantagem é que nestes casos, após o pré-tratamento da biomassa de composição lignocelulósica e geração de açúcares, não há perda de carbono sob a forma de CO_2 na etapa de fermentação. Portanto, processos que utilizam este tipo de abordagem também são considerados processos híbridos para a produção de etanol (VERSER e EGGEMAN, 2007; VERSER e EGGEMAN, 2000).

2.7. Participação dos governos

Dentro dos temas apresentados, devem-se destacar os incentivos dos governos, principalmente nos Estados Unidos e no Brasil, através do Departamento Americano de Energia (USDOE) e do BNDES-Finep, respectivamente (USDOE, 2013a; BNDES, 2013).

Desde 2005, o USDOE tem incentivado o desenvolvimento tecnológico dos combustíveis avançados nos Estados Unidos através de subsídios e financiamentos.

A finalidade é diminuir a dependência do país em relação à importação de petróleo e derivados, sendo fundamental e estratégico nos rumos da economia do país nos próximos anos. O governo tem como objetivo produzir 36 bilhões de galões de combustíveis renováveis até 2022 (USDOE, 2013a).

No Brasil, o BNDES através do PAISS (Plano Conjunto BNDES-Finep de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico), tem como objetivo apoiar o desenvolvimento, a produção e a comercialização de novas tecnologias industriais destinadas ao processamento da biomassa oriunda da cana-de-açúcar, para a produção de etanol de segunda geração, bioprodutos e energia. São consideradas as rotas bioquímica e termoquímica. Projetos aprovados pelo BNDES (PAISS) recebem créditos ou subsídios (recursos não reembolsáveis) (BNDES, 2013).

2.8. Conceitos de escalonamento de processos

O desenvolvimento de um determinado processo químico ou biotecnológico é iniciado com a realização de testes em pequenos frascos (como erlenmeyers) e reatores de pequeno porte, ou seja, em equipamentos de pequeno volume. Nesta etapa, são realizados desenvolvimentos pontuais e segregados, buscando as melhores condições para cada etapa de um processo. O trabalho realizado com estes equipamentos de pequeno porte é chamado de desenvolvimento em **escala de bancada** (SCHMIDELL *et al.*, 2001b).

Na **escala de bancada**, devido à maior flexibilidade e menor custo de operação, todos os dados básicos do processo devem ser bastante detalhados. Portanto, considerando os processos biotecnológicos, nesta etapa é selecionado o micro-organismo e o desenvolvimento do meio de cultura ideal. Também são escolhidas as melhores condições de temperatura e pH para o processo, assim como a forma de operação do biorreator, dentre outras variáveis. Portanto, a **escala de bancada** tem como principal objetivo o estudo da influência de fatores. Quando o desenvolvimento se torna adequado do ponto de vista econômico, deve-se realizar ampliação de escala (SCHMIDELL *et al.*, 2001b).

Na **escala piloto** os equipamentos possuem volumes maiores e a operação é mais onerosa, o que demanda manter constante grande parte das variáveis.

Portanto, critérios de ampliação de escala devem ser definidos para tentar obter o mesmo desempenho da escala de bancada. Caso o desempenho do processo não seja satisfatório, devem ser assumidos outros critérios de ampliação de escala e realização de novos testes. Apesar dos custos operacionais serem mais elevados nesta etapa, algumas variáveis também podem ser otimizadas nesta escala para tentar obter os mesmos resultados da escala de bancada. Portanto, a **escala piloto** tem como principal objetivo testar critérios de ampliação de escala, embora otimizações sejam possíveis. Deve-se ressaltar que nesta escala os equipamentos já estão interligados por tubulações, acessórios e equipamentos auxiliares (como bombas e trocadores de calor). Quando o desenvolvimento se torna adequado do ponto de vista econômico, deve-se realizar ampliação de escala (SCHMIDELL *et al.*, 2001b).

Na **escala demonstrativa (ou semi-comercial)** os processos são testados com equipamentos ainda maiores, da ordem de cerca de 5% do tamanho dos equipamentos que seriam utilizados na indústria para a produção comercial. Nesta escala, o processo pode ser operado continuamente ou em regime de campanha. Pode ter vários objetivos, como a realização de testes em uma escala intermediária, verificando a reprodutibilidade das escalas piloto e de bancada antes de projetar equipamentos para a produção comercial; ou a demonstração da tecnologia desenvolvida para fins de licenciamento (suporte técnico de engenharia e comercialização do direito de utilizar a tecnologia desenvolvida, normalmente protegida por patentes).

A finalidade de todas as etapas supracitadas é chegar à **escala industrial (ou comercial)**. Esta é caracterizada por equipamentos de grande porte, com a finalidade de produzir e comercializar um determinado produto. Espera-se que nesta fase o biorreator opere em condições similares às ajustadas na escala piloto (eventualmente na demonstrativa) para a obtenção de um desempenho adequado do processo (SCHMIDELL *et al.*, 2001b).

2.9. Conceitos de desenvolvimento de projetos

Os projetos de instalações industriais são empreendimentos de grande risco financeiro e passam por várias etapas antes da construção e partida. A cada etapa

transpassada o risco financeiro aumenta e a realidade do projeto deve ser reavaliada, pois muitas condições variam ao longo do tempo; como o preço de matérias-primas e produtos, surgimento de novas empresas concorrentes, desenvolvimento de tecnologias mais competitivas por concorrentes, dentre outros (WONGTSCHOWSKI, 2002; PETERS e TIMMERHAUS, 1980).

Inicialmente é realizado o **projeto conceitual**, no qual os produtos, a capacidade operacional da planta e sua respectiva localização são definidos por um **estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE)**, que analisa aspectos como: potencial do mercado consumidor, estimativas de gastos e receitas ao longo do tempo, condições técnicas, dentre outros fatores (BIEGLER *et al.*, 1997).

Caso o potencial econômico do empreendimento seja comprovado, é iniciado o **projeto básico**, no qual é realizado o desenvolvimento efetivo do projeto de engenharia, com definição do arranjo, modelagem e simulação de processos, dimensionamento dos equipamentos principais, além da interface e dos projetos em outras áreas como engenharia civil, mecânica, elétrica, controle e automação, instrumentação, segurança, dentre outros (BIEGLER *et al.*, 1997; RASE e BARROW, 1957).

Em alguns casos, é considerado um **projeto FEED (Front-End Engineering Design)**, que consiste em uma etapa de "pré-detalhamento". Apesar de ocorrer o dimensionamento de alguns sistemas, o objetivo principal desta etapa é a realização de um levantamento de quantitativos de materiais, já que o projeto está mais detalhado em relação à fase do projeto conceitual, e avaliar o impacto financeiro. Sendo assim, verifica-se a vantagem em continuar desenvolvendo o projeto.

A próxima etapa é a **engenharia de detalhamento**, momento em ocorre o dimensionamento de sistemas auxiliares (como os sistemas de utilidades), definição e conclusão de todos os detalhes de engenharia inerentes. Posteriormente, é iniciada a **terraplanagem** (preparação do terreno) e **construção da planta** (BIEGLER *et al.*, 1997; RASE e BARROW, 1957).

Após o término da construção da planta é realizado o **comissionamento**, que consiste em todas as etapas relativas à pré-operação e partida da unidade. São realizados testes de funcionamento de todos os equipamentos de controle, elétrica, sistemas de segurança, testes de estanqueidade, além de testes de resistência dos

equipamentos de processo (pneumáticos, hidrostáticos, dentre outros). São previstas estratégias de partida da unidade, através da sua divisão em sistemas e subsistemas operacionais, almejando estabilizar gradativamente as variáveis de processo durante a partida (nível, pressão, vazão, temperatura, etc) e facilitar o adequado funcionamento dos sistemas de controle (BIEGLER *et al.*, 1997).

Após o acompanhamento da **partida** da unidade, que pode durar dias ou meses dependendo de sua complexidade, a planta é dita em **operação** (BIEGLER *et al.*, 1997).

Em um projeto de grande porte, é comum que empresas sejam subcontratadas para a realização das etapas de engenharia de detalhamento, aquisição de equipamentos, construção e montagem, comissionamento e assistência à partida da planta. Esses contratos são denominados EPC (Engineering, procurement and construction) (SCHLITTLER, 2012).

Deve-se ressaltar que caso sejam detectados problemas em quaisquer das etapas supracitadas, deve-se retornar às etapas anteriores para apurar as causas e buscar soluções. No caso extremo de abandono do projeto, quanto mais se tenha avançado nas etapas citadas, maior o risco e prejuízo financeiro (PETERS e TIMMERHAUS, 1980; SCHMIDELL *et al.*, 2001b).

Capítulo 3

3. Justificativa e Objetivos

Neste capítulo é apresentada a justificativa para o desenvolvimento da presente pesquisa, assim como os objetivos.

3.1. Justificativa

Prevê-se um cenário de crescimento acelerado da demanda por energia devido ao crescimento da população e mudanças de hábitos.

O século anterior foi marcado pela utilização intensa de fontes fósseis para a geração de energia, sem a preocupação pela possibilidade de esgotamento futuro das reservas, que é prevista ainda para este século. Além disso, a economia mundial se tornou extremamente dependente da demanda e da oferta dessas fontes não-renováveis de energia.

As fontes não-renováveis de energia estão atreladas também às mudanças climáticas do planeta, devido à emissão de gases causadores do efeito estufa e do aquecimento global.

Os desenvolvimentos tecnológicos no mundo estão voltados para uma maior diversificação da matriz energética mundial, através da adoção de tecnologias menos poluentes (ou não poluentes). Os efeitos desta mudança são as reduções nos impactos ambientais e o desenvolvimento de uma economia menos dependente das fontes fósseis, através do uso mais racional das mesmas.

Dentro deste contexto, a produção de biocombustíveis como o etanol de segunda geração é estratégica. Tecnologias para a produção deste biocombustível foram desenvolvidas ao longo de décadas em diversas empresas, universidades e centros de pesquisa pelo mundo. O ano de 2013 marca o início efetivo da produção em larga escala.

O Brasil apresenta uma defasagem cronológica no escalonamento dos processos de produção de etanol 2G em relação a outras regiões do planeta, como a Europa e a América do Norte. Por isso, o desenvolvimento deste trabalho se faz

necessário na identificação de tecnologias mais promissoras para a continuação das pesquisas e no desenvolvimento de futuros projetos no país.

3.2. Objetivos

Este trabalho consiste em um mapeamento tecnológico e tem como objetivo identificar as empresas com unidades em operação ou com projetos em andamento para a produção de etanol de segunda geração em larga escala. Essas empresas são analisadas para a identificação de tendências tecnológicas e tipos de matérias-primas utilizadas, considerando a produção pelas rotas bioquímica e termoquímica, além de processos híbridos. Com isso, este trabalho serve como referência para a continuação do desenvolvimento tecnológico dos processos de produção deste biocombustível no Brasil.

Para alcançar o objetivo descrito, alguns objetivos específicos foram definidos:

♦ Identificação das empresas com plantas em operação ou projetos em andamento para a produção de etanol 2G em escalas demonstrativa e industrial;

♦ Realização de um estudo sobre o estado da arte das empresas identificadas; analisando matérias-primas, tecnologias utilizadas e investimentos;

♦ Listagem das plantas em operação e dos projetos em andamento para a produção de etanol 2G em larga escala, apresentando os volumes anuais produzidos atualmente e a capacidade de produção prevista até 2015 com a finalização dos projetos em andamento;

♦ Análise das informações obtidas, identificando tendências mundiais e regionais de utilização de matérias-primas e tecnologias para a produção de etanol 2G.

Capítulo 4

4. Metodologia

4.1. Estrutura do processo de pesquisa

Para a organização, execução e conclusão desta dissertação, foi proposta uma metodologia aplicável a qualquer tipo de trabalho de mapeamento tecnológico de empresas produtoras de combustíveis, *commodities* ou especialidades químicas.

A realização deste trabalho pode ser descrita em três fases distintas, apresentadas nos tópicos a seguir:

♦ Fase 1: Definição do problema;
♦ Fase 2: Coleta e organização dos dados;
♦ Fase 3: Análise geral e identificação de tendências.

Cada uma destas fases foi executada em etapas, discriminadas a seguir:

Fase 1: Definição do problema

♦ Definição do problema e delimitação de escopo;
♦ Revisão bibliográfica relativa ao tema.

Fase 2: Coleta e organização dos dados

♦ Identificação de empresas internacionais produtoras de etanol 2G;
♦ Seleção das empresas produtoras em larga escala;
♦ Coleta de informações e análise das empresas selecionadas.

Fase 3: Análise geral e identificação de tendências

♦ Listagem das unidades fabris em operação e previstas;
♦ Análise dos dados obtidos e identificação de tendências.

4.2. Descrição das etapas da metodologia

4.2.1. FASE 1 – Definição do problema

Nesta fase, foi realizada a definição do problema da pesquisa e a delimitação do escopo, além da apresentação dos objetivos do trabalho.

4.2.1.1. Definição do problema e delimitação de escopo

O monitoramento das empresas produtoras de etanol 2G em larga escala (demonstrativa ou industrial), tema deste trabalho, é fundamental para a continuidade do desenvolvimento tecnológico no tema. Assim como já apresentado, o escopo deste trabalho abrange a identificação e análise dessas empresas, que utilizam diferentes plataformas tecnológicas: rota bioquímica, rota termoquímica ou processos híbridos (combinação de ambas).

Também já foi citado que a análise de projetos em andamento para a construção de unidades fabris em larga escala também faz parte do escopo, já que a maioria destes já está em construção ou comissionamento. Sendo assim, também apresentam tecnologias que foram consideradas aplicáveis para fins comerciais.

4.2.1.2. Revisão bibliográfica relativa ao tema

A revisão bibliográfica apresentou definições e conceitos relacionados a todos os temas em pauta na dissertação. Para isso, foram utilizados artigos científicos publicados em periódicos, livros, teses e dissertações.

Os artigos científicos foram obtidos na base *ScienceDirect* (periódicos da editora *Elsevier*) (acesso em: <http://www.sciencedirect.com/>). Já os livros, teses e dissertações foram obtidos nas bibliotecas do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), usando a base Minerva UFRJ (sistema de documentação da UFRJ) como ferramenta para as buscas (acesso em: <http://www.minerva.ufrj.br/>). Alguns livros foram obtidos no *site* do Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos (LADEBIO) (acesso em: <http://www.ladebio.org.br/>). As patentes foram obtidas na base *Derwent Innovations Index* (acesso em: <http://apps.webofknowledge.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/DIIDW_GeneralSea

rch_input.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&SID=4E2WRJFwwobawm3LwpS&preferencesSaved=>) e na base *Espacenet* (acesso em: <http://worldwide.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP>).

4.2.2. FASE 2 – Coleta e organização dos dados

Nesta fase, foi realizada a coleta e organização de informações a respeito das empresas internacionais produtoras de etanol 2G.

4.2.2.1. Identificação de empresas internacionais produtoras de etanol 2G

O ponto de partida para a execução da proposta de trabalho consiste na seleção das bases de pesquisa para a identificação de empresas. Dado o caráter dinâmico do meio empresarial, as informações são atualizadas em tempo real na *internet*. Portanto, as principais fontes de pesquisa foram *sites* de revistas internacionais de produtores de etanol e de biocombustíveis, além de *sites* de instituições como o Departamento Americano de Energia (USDOE), Conselho Americano do Etanol (AEC), dentre outros.

Uma das principais fontes de informações para a busca foi o *site* "***Biofuels Digest***" (<http://www.biofuelsdigest.com/>), que consiste em um boletim informativo sobre o mercado internacional de biocombustíveis e bioprodutos, com informações publicadas em tempo real, além da publicação semestral de bancos de dados com informações sobre os projetos das empresas. Um dos bancos de dados publicado por Lane (2012a) foi fundamental para a realização deste trabalho.

A Figura 4.1 a seguir apresenta parte do banco de dados supracitado:

Project					Location			Project Details		
	2013	2014	2015	2016	City	State	Country	Fuel/Chem	Technology	Feedstock(s)
Abengoa - pilot	0,01	0,01	0,01	0,01	Hugoton	Kansas	USA	Ethanol	EH	Corn stover
Abengoa - first com	15,00	15,00	15,00	15,00	Hugoton	Kansas	USA	Ethanol	EH	Corn stover
Abengoa -second c	0,00	0,00	15,00	15,00	TBD	TBD	USA	Ethanol	EH	Corn stover
Aemetis - demons	0,00	10,00	10,00	10,00	TBD	TBD	TBD	Ethanol	EH	
Aemetis - pilot	0,05	0,05	0,05	0,05	Butte	Montana	USA	Ethanol	EH	
Algenol - demonst	0,10	0,10	0,10	0,10	Ft Myers	Florida	Mexico	Ethanol	Algae fermenl	Algae
Algenol - first com	0,00	0,00	0,00	250,00	Puerta Libert	Sonora	Mexico	Ethanol	Algae fermenl	Algae
American Jianye	0,00	0,00	0,00	0,00	Xiangzhou	Guangxi	China	Ethanol	TBD	MSW

Figura 4.1. Parte de banco de dados publicado no *site* "Biofuels Digest".

Fonte: Lane (2012a).

Outra fonte importante é a "***Ethanol Producer Magazine***", que é uma revista dos produtores internacionais de etanol. Pode ser acessada com informações atualizadas em tempo real através do *site* <http://www.ethanolproducer.com/>, além de ser importante ferramenta de busca por empresas. Apesar de abordar empresas do mundo inteiro, tem foco nas empresas americanas e canadenses produtoras de etanol 1G e 2G.

O *site* desta revista também apresenta listas de plantas em operação e projetos em andamento para produção de etanol 1G ou 2G nos Estados Unidos ou no Canadá, ilustrado na Figura 4.2 a seguir:

U.S. Ethanol Plants Canadian Plants Online Plant Map

Cellulosic | All Plants

All Plants
Existing
Proposed
Under Construction

Last Modified on February 21, 2013
* Capacity noted in MMgy

Plant	State		Platform	Capacity
Abengoa Bioenergy Biomass of Kansas LLC	KS	Cellulosic: Corn Stover, Switchgrass	Cellulosic	23
Agresti LLC	KY	Cellulosic: MSW	Cellulosic	20
American Process Inc./Alpena Biorefinery	MI	Cellulosic: Wood Sugars	Cellulosic	0.8
Atlantic Ethanol Inc.	RI	Cellulosic: Wood Waste	Cellulosic	15
BlueFire Renewables Fulton LLC	MS	Cellulosic: Wood Waste	Cellulosic	19
BlueFire Renewables Fulton LLC	CA	Cellulosic: MSW	Cellulosic	3.9
BP Biofuels Demonstration Plant, Jennings Facility	LA	Cellulosic: Energy Grasses	Cellulosic	1.4
BP Biofuels, Highlands Ethanol Facility	FL	Cellulosic: Energy Grasses	Cellulosic	36

Figura 4.2. Parte de lista de unidades de produção de etanol nos Estados Unidos e no Canadá publicada no *site* "Ethanol Producer Magazine".

Fonte: Ethanol Producer Magazine (2013).

Outra fonte consultada foi o *site* "***European Biofuels Technology Platform***" (<http://www.biofuelstp.eu/cell_ethanol.html>). Consiste em uma página da *internet*, atualizada periodicamente, com informações dos produtores internacionais de etanol 2G, com foco na Europa.

A Figura 4.3 a seguir apresenta a interface do *site* supracitado:

Cellulosic Ethanol (CE)

3-5 April 2013
3rd International Conference on Lignocellulosic Ethanol
Madrid, Spain

The Directorate General for Energy of the European Commission is organising the 3rd Conference on Lignocellulosic Ethanol in Madrid in cooperation with Brazil. The Conference will be facilitated by Abengoa Bioenergy and the participants will be able to visit its demonstration plant at Salamanca.

View programme for 3rd ICLE

An introduction to Cellulosic Ethanol technology

- Introduction to Cellulosic Ethanol
- The role of advanced ethanol in the bioeconomy - social and economic benefits
- Overview of biochemical value chains including update of cellulosic ethanol demonstration projects from EBTP SPM5 February 2013 **NEW**

Biofuels Digest - Cellulosic Biofuels Industry Progress Report 2012-2013

- Cellulosic Biofuels Industry Progress Report 2012-2013

EC-funded projects on cellulosic ethanol

- EC-funded projects on Cellulosic Ethanol

Demonstration and flagship projects on cellulosic ethanol:

- M&G (Chemtex) / Novozymes commercial scale cellulosic ethanol plant in Crescentino - **UPDATED Feb 2013**
- Abengoa 2G Ethanol Demonstration Plant in Salamanca

Figura 4.3. Interface do *site* "European Biofuels Technology Platform".
Fonte: European Biofuels Technology Platform (2013).

Uma publicação no fim de 2012 pela "***Advanced Ethanol Council***" (AEC, 2012) com informações sobre o andamento de vários projetos para a produção de etanol 2G no mundo também foi muito utilizada na identificação das empresas.

Outra fonte útil foi o *site* do ***Departamento Americano de Energia (USDOE)***. Nele há um mapa dos Estados Unidos com os principais projetos de biorrefinarias no *link* <http://www1.eere.energy.gov/biomass/integrated_biorefineries.html> (USDOE, 2013b) (apresentado na Figura 4.4 a seguir) e uma lista com os projetos para a produção de bioprodutos e biocombustíveis avançados no país no *link* <http://www1.eere.energy.gov/biomass/factsheets.html> (USDOE, 2013c) (apresentada nas Figuras 4.5 e 4.6 a seguir).

Figura 4.4. Mapa dos Estados Unidos com os projetos para produção de etanol 2G aprovados pelo USDOE.

Fonte: USDOE (2013b).

Figura 4.5. Página do USDOE na *internet* com os projetos de biorrefinarias aprovados.

Fonte: USDOE (2013c).

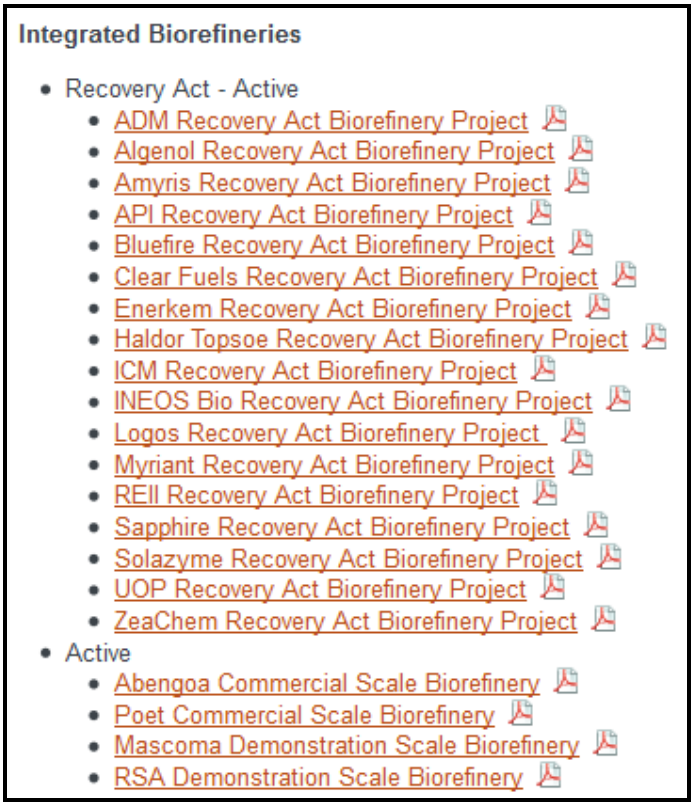

Figura 4.6. Lista com os projetos de biorrefinarias aprovados pelo USDOE.

Fonte: USDOE (2013c).

4.2.2.2. Seleção das empresas produtoras em larga escala

Dentre as empresas identificadas na etapa anterior, foi realizada a seleção das empresas que estão produzindo etanol 2G em larga escala ou que possuem projetos em andamento para esta finalidade.

Apesar da definição de uma escala estar atrelada à finalidade da unidade fabril, foi observado que as revistas dos produtores internacionais de etanol (como a Ethanol Producer Magazine e a Biofuels Digest) são coerentes ao associar escalas a capacidades de produção. Baseado nos critérios adotados por estas revistas, neste trabalho foram assumidas as seguintes premissas para definição de escala:

♦ Escala industrial (ou comercial):

Capacidade de produção maior ou igual a 4 milhões de galões por ano de etanol 2G. Após pesquisa, verificou-se que valores comuns de capacidade nesta escala estão entre 8 e 40 milhões de galões por ano.

♦ Escala demonstrativa (ou semi-comercial):

Capacidade de produção entre 100 mil galões por ano e 3,9 milhões de galões por ano de etanol 2G.

♦ Escala piloto:

Capacidade de produção inferior a 100 mil galões por ano de etanol 2G.

Todas as empresas com unidades ou projetos em andamento que não se enquadram nas escalas demonstrativa ou industrial foram descartadas, de acordo com o critério estabelecido de delimitação de escopo.

4.2.2.3. Coleta de informações e análise das empresas selecionadas

Considerando as empresas remanescentes, foi realizado um “estudo sobre o estado da arte das empresas produtoras de etanol 2G”, apresentado no início do capítulo 5. Sendo assim, foram pesquisadas as seguintes informações de interesse: atividades da empresa, histórico do escalonamento de tecnologias para a produção de etanol de segunda geração, localização das instalações, matérias-primas e

capacidades de cada unidade produtora, investimentos públicos e privados, além da descrição da tecnologia empregada; sempre que divulgadas essas informações.

Para esta finalidade, inicialmente foram consultados os *sites* das empresas. Para validação e busca de novas informações, foram utilizadas as seguintes referências bibliográficas: Biofuels Digest, Ethanol Producer Magazine, European Biofuels Technology Platform, Advanced Ethanol Council (AEC), Departamento Americano de Energia (USDOE), Biomass Magazine, Focus on Catalysts, ICIS, Bloomberg Businessweek, Forbes, Reuters, dentre outras.

Para as empresas que desenvolveram tecnologia, foi feito um levantamento de patentes no tema em questão nas bases "*Espacenet*" e "*Derwent Innovations Index*", usando o nome da empresa como palavra-chave. Deve-se ressaltar que a análise das patentes não faz parte do escopo deste trabalho. Entretanto, foram utilizadas como importante ferramenta para auxiliar na identificação de tecnologias, que é um dos objetivos deste trabalho.

As empresas que desenvolveram suas próprias tecnologias foram segregadas por região e descritas na seguinte ordem:

- Estados Unidos, Canadá e Nova Zelândia;
- Ásia;
- Europa;
- Europa (região da Fin-Escandinávia);
- Brasil.

Em cada região citada, as empresas foram descritas em ordem de similaridade de tecnologia, para facilitar o entendimento e a percepção de tendências. As empresas que compraram tecnologia foram descritas sempre imediatamente após a empresa licenciadora.

Ao final do estudo sobre as empresas, foram citados quatro casos de importantes empresas e parcerias que eram consideradas promissoras, mas não tiveram sucesso em seus projetos. Esses casos apresentam empresas que ainda não resolveram problemas técnicos relacionados ao escalonamento (Lignol Innovations), não conseguiram aporte de recursos para seus projetos (SEKAB), casos de falência (Blue Sugars), ou empresas com projetos que tiveram grandes

mudanças de premissas, não se enquadrando no tema produção de etanol de segunda geração (Coskata).

Devido ao caráter dinâmico do meio empresarial, durante a execução do trabalho as informações foram continuamente atualizadas nas fontes citadas em todo este capítulo. Para o desfecho da dissertação, **a última atualização foi realizada no dia 19 de abril de 2013**.

4.2.3. FASE 3 - Análise geral e identificação de tendências

Nesta fase, os dados obtidos foram organizados e analisados para a identificação de tendências, objetivo principal desta dissertação.

4.2.3.1. Listagem das unidades fabris em operação e previstas

Após o estudo sobre as empresas, foram elaboradas tabelas com as plantas em operação e projetos em andamento, apresentando de forma resumida as informações mais pertinentes. Isto facilita a compreensão do leitor sobre o cenário atual da produção de etanol 2G em larga escala. Foi elaborada uma tabela para unidades em escala industrial e outra para escala demonstrativa.

Após cada tabela, estão citados os volumes anuais produzidos pelas unidades em operação e o aumento de capacidade de produção previsto até 2015 com a partida das plantas que ainda estão em fase de projeto ou construção.

4.2.3.2. Análise dos dados obtidos e identificação de tendências

Nesta etapa, as informações obtidas durante todo o processo de pesquisa foram segregadas em assuntos específicos e analisadas para a identificação de tendências.

Foram consideradas como produtoras efetivas em larga escala apenas as 35 primeiras empresas citadas na seção “Estudo sobre o estado da arte das empresas internacionais produtoras de etanol 2G”.

Primeiramente, foi realizada uma análise quanto ao tipo de rota, ou seja, o tipo de plataforma tecnológica adotado por cada empresa para identificar qual destas tende a se estabelecer. Foram feitas análises mundiais e regionais.

Em seguida, foram analisados os tipos de matérias-primas adotados. O tratamento dos dados foi realizado por unidade fabril e não por empresa como no caso anterior. O motivo é que muitas empresas são multinacionais e instalam unidades em diversos países, aproveitando o potencial dos resíduos lignocelulósicos de cada região. Portanto, uma dada empresa pode adotar matérias-primas distintas para plantas distintas. Nesta etapa, também foi analisada a diferença entre as matérias-primas adotadas em diferentes plataformas tecnológicas.

Considerando a rota bioquímica, caracterizada por várias etapas cujo desenvolvimento de cada uma é fundamental para a competitividade, outras análises foram realizadas.

Dada a grande diversidade de pré-tratamentos possíveis, esses procedimentos foram analisados por número de empresas no mundo. A utilização (ou não) de enzimas, etapa considerada fundamental no custo final do etanol, foi abordada da mesma forma.

Posteriormente, foram analisadas quais as concepções tecnológicas de processo foram adotadas pelas empresas. Foram identificadas tendências mundiais e regionais.

Há um tópico sobre as empresas, destacando algumas mudanças recentes no mercado e algumas tendências relacionadas à atuação das mesmas.

Em seguida, foi abordado o desenvolvimento do etanol 2G no Brasil e no mundo (por cada região do planeta), além da importância da participação dos setores público e privado. Pelo estudo realizado, também foram feitas algumas projeções futuras.

Por fim, foram expostas as conclusões relativas à pesquisa realizada.

Capítulo 5

5. Resultados e discussão

5.1. Estado da arte das empresas produtoras de etanol 2G

Esta seção apresenta um estudo sobre o estado da arte das principais empresas internacionais produtoras de etanol de segunda geração. São consideradas apenas aquelas que avançaram no escalonamento dos processos, ou seja, desenvolveram (ou desenvolvem) projetos de biorrefinarias em escalas demonstrativa ou industrial. Também são consideradas as compradoras de tecnologia.

5.1.1. BlueFire Renewables (EUA)

5.1.1.1. A empresa e suas instalações

A BlueFire Renewables (antiga BlueFire Ethanol) é uma empresa que desenvolve tecnologias para a produção de biocombustíveis e bioprodutos pelo aproveitamento de resíduos agroindustriais, resíduos da exploração da madeira e lixo sólido municipal (MSW) (BLUEFIRE RENEWABLES INC., 2013a; AEC, 2012; LANE, 2012a; VOEGELE, 2010).

A empresa possui sede, centros de pesquisa e planta piloto (operacional desde 2007) na cidade de Irvine (Califórnia), onde desenvolve a tecnologia “Arkenol” desde 1989. Também possui uma parceria com a empresa japonesa JGC para o desenvolvimento conjunto de tecnologias em uma planta piloto em Izumi (Japão). Além disso, testes foram realizados com diversos tipos de matérias-primas pelo mundo e em centros de pesquisa da empresa B&P Process Equipment na cidade americana de Saginaw (Michigan), que é fornecedora de alguns dos principais

equipamentos do processo (BLUEFIRE RENEWABLES INC., 2013a; BLUEFIRE RENEWABLES INC., 2013b; JGC, 2013; EBERT, 2008).

Os processos foram desenvolvidos em seus centros de pesquisa (desde 1989) e em duas plantas pilotos, cujas características estão discriminadas na Tabela 5.1 a seguir:

Tabela 5.1. Dados das plantas piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da BlueFire Renewables.

Tipo de rota	Bioquímica	Bioquímica
Escala	Piloto	Piloto
Localização	Irvine (Califórnia - EUA)	Izumi (Japão)
Capacidade	Não divulgado	29 mil galões de etanol por ano
Matéria-prima	Diversas	Diversas
Fase do projeto	Operacional desde 2007	Operacional desde 2002
Investimentos	Não divulgado	Não divulgado
Outras informações	Planta utilizada para o desenvolvimento da tecnologia “Arkenol”.	- Tecnologia “Arkenol” licenciada para a empresa japonesa JGC; - Desenvolvimento conjunto de tecnologia (planta controlada pela JGC); - Estratégico BlueFire: segredos industriais distantes dos concorrentes; - Estratégico JGC: etanol 1G e 2G no Japão e sudeste asiático (aposta).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de BlueFire Renewables INC. (2013a; 2013b), JGC (2013), Lane (2012a), Ebert (2008), Irwin (2007).

A empresa possui ainda uma planta em escala demonstrativa que já foi utilizada para o desenvolvimento de tecnologia e agora é totalmente dedicada à produção de açúcares, que são vendidos para empresas próximas com objetivo de produzir bioprodutos (AEC, 2012). Além disso, está em andamento o projeto para a construção de outra unidade em escala demonstrativa. Inicialmente, a unidade produzirá apenas etanol. Entretanto, será uma biorrefinaria com muita flexibilidade operacional, que será adaptada para posterior ampliação para a produção de outros biocombustíveis e bioquímicos (BLUEFIRE RENEWABLES INC., 2013a; VOEGELE, 2010; SIMS, 2010).

A Tabela 5.2 a seguir apresenta dados destas unidades:

Tabela 5.2. Dados das plantas em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da BlueFire Renewables.

Tipo de rota	Bioquímica	Bioquímica
Escala	Demonstrativa	Demonstrativa
Localização	Anaheim (Califórnia - EUA)	Lancaster (Califórnia - EUA)
Capacidade	200 lb_m por dia de açúcares	3,9 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Diversas	Diversas
Fase do projeto	Operacional desde 2010	EPC
Investimentos	Não divulgado	- Subsídios de 40 milhões de dólares do USDOE (2007); - Financiamento de 56 milhões de dólares pelo USDOE (2007).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), BlueFire Renewables INC. (2013a), Voegele (2010), Sims (2010), BlueFire Ethanol Fuels INC. (2009a; 2009b)

Em 2011 foi criada a empresa SucreSource para a comercialização da tecnologia “Arkenol” da BlueFire Renewables. No ano seguinte foi assinado o primeiro contrato com a empresa GS Caltex para a construção de uma biorrefinaria na Coréia do Sul (AEC, 2012; BLUEFIRE RENEWABLES INC., 2012; SIMS, 2012a).

O acordo estabelecido se trata de uma planta piloto para a produção de açúcares. A unidade processará 2 toneladas por dia de detritos de construção e demolição (entulho com madeiras e serragens) para a produção de açúcares. GS Caltex converterá estes açúcares a bioquímicos de maior valor agregado. Ela será proprietária e ficará responsável pela operação da planta, enquanto a SucreSource ficará responsável pelo fornecimento de tecnologia, aquisição de equipamentos e suporte técnico (AEC, 2012; BLUEFIRE RENEWABLES, 2012; SCHILL, 2012a; SIMS, 2012a).

A tecnologia “Arkenol” também está sendo negociada para a instalação de plantas em Pequim com as empresas chinesas China Huadian Engineering Co e Sino Bioway (AEC, 2012). Está prevista ainda a construção de uma planta em escala industrial da BlueFire Renewables, discriminada na Tabela 5.3 a seguir:

Tabela 5.3. Dados do projeto da planta em escala comercial para produção de etanol 2G da BlueFire Renewables.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Fulton (Mississippi - EUA)
Capacidade	19 milhões de galões por ano de etanol 2G; produção de lignina e proteínas.
Matéria-prima	Resíduos florestais (700 toneladas métricas por dia)
Fase do projeto	Construção prevista para 2013 e partida para 2014.
Investimentos	- Investimento total: 320 milhões de dólares; - Empresa busca recursos; - Empréstimo do USDA não foi aprovado; - Financiamento de 87 milhões de dólares (cerca de 27% do total) pelo USDOE; - Subsídio de 40 milhões de dólares do programa Farm Bill (USDA); - Busca formas tradicionais de financiamento e investidores privados, como o empresa China Huadian Engineering Co.
Outras informações	- Terraplanagem concluída; - Construção ainda não começou por falta de recursos financeiros.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de BlueFire Renewables INC. (2013a), Jessen (2013a), Lane (2013a), AEC (2012), Schill (2012a), USDOE (2012a), Voegele (2010), Sims (2010), BlueFire Ethanol Fuels Inc. (2009a).

5.1.1.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.4 a seguir apresenta um resumo da tecnologia “Arkenol” da BlueFire Renewables:

Tabela 5.4. Tecnologia “Arkenol” da BlueFire Renewables para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Tipo de pré-tratamento	- 1ª etapa: Hidrólise com solução de ácido sulfúrico concentrado (75% w/w) com relação sólido-líquido 1:1; - 2ª etapa: Diluição com água quente (80 a 100ºC).
Enzimas	Não são utilizadas enzimas.
Concepção tecnológica	Pentoses e hexoses são co-fermentados pela bactéria *Zymomonas mobilis* geneticamente modificada (licenciada pelo NREL)
Número de patentes no tema (concedidas)	5

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de BlueFire Renewables INC. (2013a; 2013b), JGC (2013), USDOE (2012a), Farone e Fatigati (2001), Farone e Cuzens (1996a; 1996b; 1995a; 1995b).

A Figura 5.1 a seguir ilustra o processo “Arkenol” da BlueFire Renewables:

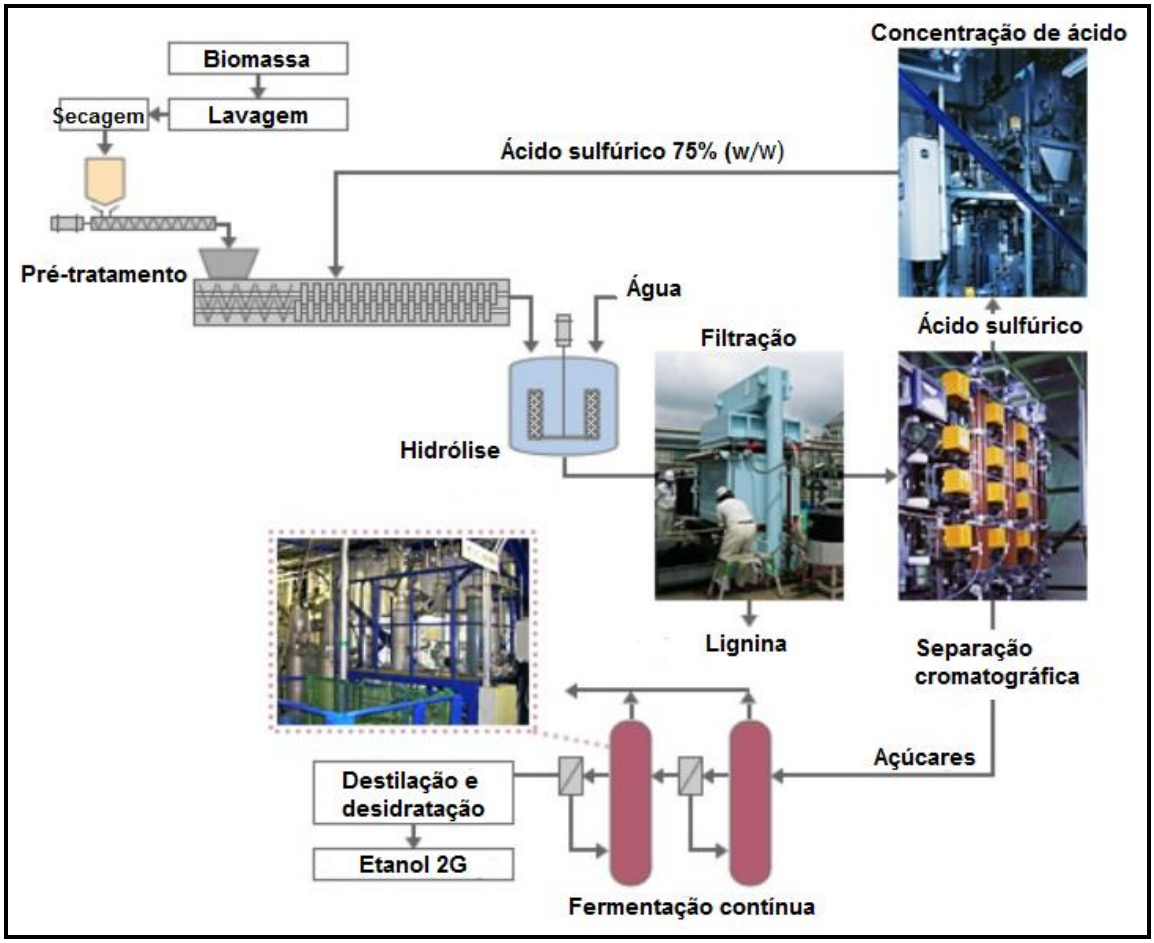

Figura 5.1. Esquemático do processo “Arkenol” da BlueFire Renewables para produção de etanol 2G por rota bioquímica.

Fonte: JGC (2013).

5.1.2. American Process (EUA)

5.1.2.1. A empresa e suas instalações

A American Process é uma empresa fundada em 1995 que teve como objetivo inicial a consultoria em engenharia no setor da indústria de papel e celulose. Atualmente é uma empresa especializada no desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol, açúcar e bioquímicos a partir de biomassa. Atua em pesquisa de laboratório, execução de projetos de engenharia básica e de detalhamento, construção e montagem, operação de unidades industriais e desenvolvimento de

softwares para controle, otimização, modelagem e simulação de bioprocessos (AMERICAN PROCESS, 2013; AEC, 2012).

A empresa possui sede em Atlanta (Geórgia), um escritório em Cluj-Napoca (Romênia) e outro em Atenas (Grécia), locais nos quais desenvolve seus processos e oferece serviços de engenharia (AMERICAN PROCESS, 2013; JESSEN, 2010a).

Desenvolve tecnologias em seus laboratórios desde 2006 para a produção de açúcar e etanol de segunda geração chamadas “GreenPower+” e “AVAP”, que são testadas desde 2009 em sua planta piloto em Madison (Wisconsin) (AMERICAN PROCESS, 2013; AEC, 2012; JESSEN, 2010a).

A empresa possui duas unidades em escala demonstrativa discriminadas na Tabela 5.5 a seguir:

Tabela 5.5. Dados das plantas em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da American Process.

Tecnologia	GreenPower+	AVAP
Tipo de rota	Bioquímica	Bioquímica
Escala	Demonstrativa	Demonstrativa
Localização	Alpena (Michigan - EUA)	Thomaston (Geórgia - EUA)
Capacidade	700 mil galões por ano de etanol 2G	300 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos da indústria de papel e celulose	Diversas
Fase do projeto	Operacional desde 2012	Comissionamento
Investimentos	- Subsídios de 18 milhões de dólares do USDOE (2010); - Subsídios de 4 milhões de dólares do Michigan Economic Development Corporation (2010).	Investimentos privados.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de American Process (2013), AVAPCO (2013), Lane (2013a; 2012a), AEC (2012), Schill (2012b).

Planejamento da empresa (AEC, 2012):

- Planta em escala industrial com tecnologia “GreenPower+” em 2014;
- Planta em escala industrial com tecnologia “AVAP” em 2015.

5.1.2.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.6 a seguir apresenta um resumo da tecnologia “GreenPower+” da American Process:

Tabela 5.6. Tecnologia “GreenPower+” da American Process para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Polpa residual da indústria de papel e celulose
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento com solução de ácido sulfúrico diluído (3 etapas): Adição de vapor → Adição de água quente → Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído.
Enzimas	Não são utilizadas.
Concepção tecnológica	Fermentação do hidrolisado hemicelulósico
Outras informações	Etapa de destoxificação com recuperação de ácido acético; Celulignina é usada para a geração de energia.
Número de patentes no tema (concedidas)	3

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Alpena Biorefinery (2013), American Process (2013), USDOE (2013d), Retsina e Pylkkanen (2011a; 2009a; 2009b).

O diagrama de blocos a seguir ilustra o processo “GreenPower+” (Figura 5.2):

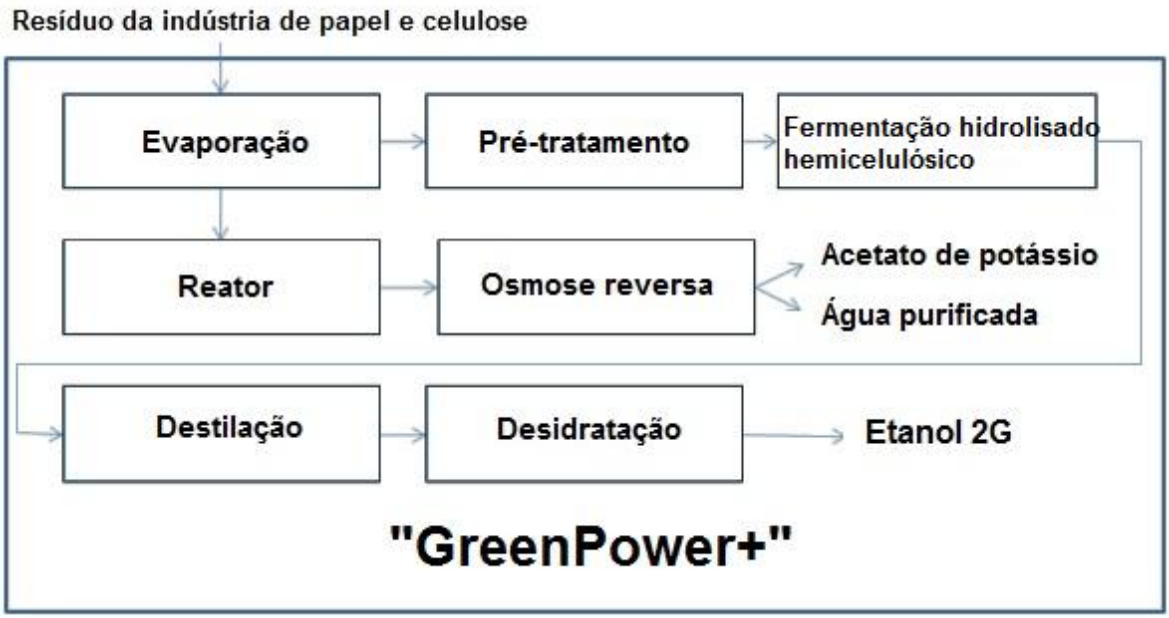

Figura 5.2. Diagrama de blocos do processo “GreenPower+” da American Process.
Fonte: Alpena Biorefinery (2013).

A Tabela 5.7 a seguir apresenta um resumo da tecnologia “AVAP” da American Process:

Tabela 5.7. Tecnologia “AVAP” da American Process para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Polpa residual da indústria de papel e celulose
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento com sulfito (2 etapas): 1ª etapa: Biomassa exposta à água, etanol e SO_2 a altas temperaturas; 2ª etapa: Hidrólise da hemicelulose com vapor a altas temperaturas (separa lignina de hemicelulose).
Enzimas	Hidrólise enzimática de celulose.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação em Separado (SHF)
Número de patentes no tema (concedidas)	5

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de American Process (2013), AVAPCO (2013b), USDOE (2013d), Retsina *et al.* (2011b; 2007); Retsina e Pylkkanen (2010; 2009a; 2009c).

O diagrama de blocos a seguir ilustra o processo “AVAP” (Figura 5.3):

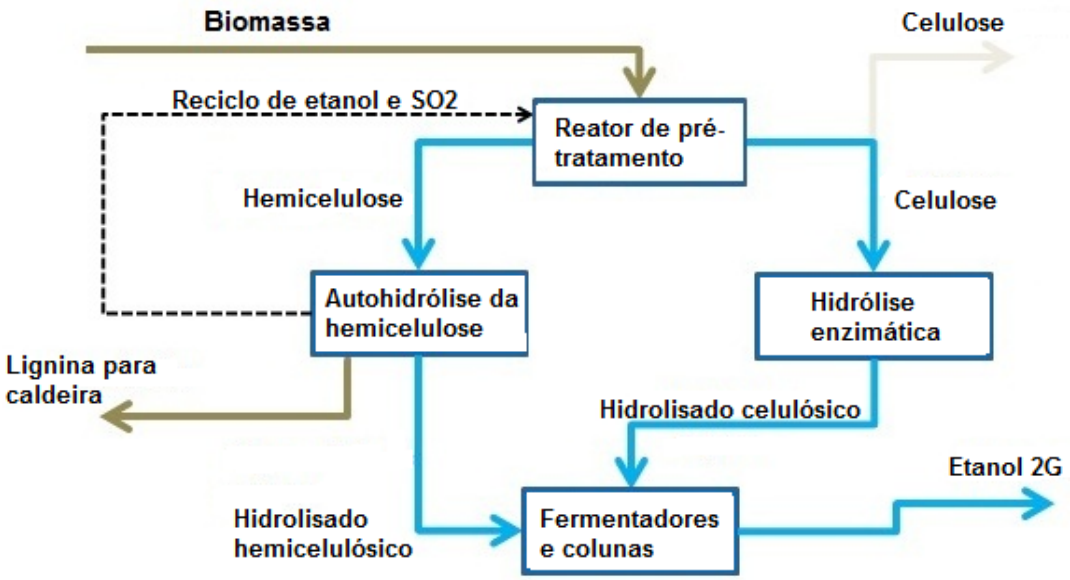

Figura 5.3. Diagrama de blocos do processo “AVAP” da American Process.
Fonte: AVAPCO (2013b).

Deve-se ressaltar que, segundo o site da empresa e as próprias patentes, os processos descritos foram concebidos para serem integrados a unidades que

produzem papel e celulose, pois há grandes benefícios como compartilhamento de equipamentos, reagentes e sistemas de utilidades, além de integração energética.

5.1.3. BP Biofuels (EUA)

5.1.3.1. A empresa e suas instalações

A BP Biofuels é uma empresa americana subsidiária da inglesa BP (British Petroleum) com atividades voltadas para a produção de biocombustíveis, açúcar e ração animal em várias partes do mundo como Brasil, Inglaterra e Estados Unidos. Possui tecnologia para a produção de etanol 2G por rota bioquímica a partir de matéria-prima lignocelulósica, atuando desde o início da cadeia (pesquisa e desenvolvimento) até o fim (distribuição e comercialização) (LANE, 2013b; BACOVSKY *et al.*, 2013; BP BIOFUELS, 2013; LANE, 2012a).

A empresa comprou todos os ativos de etanol de 2G da Verenium por 98,3 milhões de dólares que incluem instalações de pesquisa e desenvolvimento em San Diego (Califórnia), uma planta piloto e uma demonstrativa em Jennings (Luisiana), além de toda a propriedade intelectual relativa ao assunto, incluindo o desenvolvimento das enzimas para a hidrólise da celulose. Atualmente, a Verenium atua apenas no desenvolvimento de enzimas (LANE, 2013b; BACOVSKY *et al.*, 2013; BP BIOFUELS, 2013; RFA, 2013; BEVILL, 2010a).

A Tabela 5.8 a seguir apresenta os dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da BP Biofuels:

Tabela 5.8. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da BP Biofuels.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Jennings (Luisiana - EUA)
Capacidade	1,4 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Diversas
Fase do projeto	Operacional desde 2009
Investimentos	79 milhões de dólares

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Lane (2013b), Bacovsky *et al.* (2013), BP Biofuels (2013), RFA (2013) e Bevill (2010a).

Havia um projeto para a construção de uma planta em escala comercial em Highlands County (Flórida) com capacidade prevista para produzir 36 milhões de galões por ano de etanol celulósico, com previsão de partida no final de 2012 (BEVILL, 2010a). Entretanto, em outubro de 2012 a empresa anunciou que abandonou este projeto. A partir de agora, suas atividades com etanol 2G serão apenas voltadas para o licenciamento, mantendo em operação sua unidade demonstrativa. A empresa agora está concentrada em expandir os seus negócios comprando e construindo várias plantas de etanol 1G na Inglaterra e no Brasil, além de apostar e investir no desenvolvimento do biobutanol (ABE) em uma *joint-venture* com a DuPont (SCHILL, 2012c).

5.1.3.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.9 a seguir apresenta um resumo da tecnologia utilizada pela BP Biofuels:

Tabela 5.9. Tecnologia da BP Biofuels para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído
Enzimas	Produção *in situ* pelo fungo filamentoso *Trichoderma reesei.*
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)
Número de patentes no tema (concedidas)	3

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Daniel *et al.* (2007), Borden (2009) e Garrett (2010).

A Figura 5.4 a seguir mostra um diagrama de blocos do processo:

Figura 5.4. Diagrama de blocos do processo da BP Biofuels.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Garrett (2010).

5.1.4. Poet-DSM Advanced Biofuels (EUA)

5.1.4.1. A empresa e suas instalações

POET-DSM Advanced Biofuels é uma *joint-venture* entre POET e Royal DSM, formada em 2012, com o objetivo de produzir etanol 2G integrado com o etanol 1G. A parceria tem a intenção de licenciar tecnologia, além de produzir etanol de forma integrada com as 27 plantas em operação de etanol 1G (grãos de milho) da POET (BACOVSKY *et al.*, 2013; POET-DSM, 2013; LANE, 2012a; USDOE, 2012b).

A Poet LLC é uma empresa que possui décadas de experiência na produção de etanol de primeira geração a partir de milho. Já a Royal DSM é uma das principais empresas mundiais no desenvolvimento de micro-organismos e enzimas (POET-DSM, 2013).

A tecnologia para converter resíduos da colheita de milho em etanol 2G foi desenvolvida pela própria empresa. Nesta parceria a Royal DSM desenvolve enzimas e leveduras, enquanto a POET desenvolve os processos e estabelece contratos de fornecimento de matérias-primas (AEC, 2012).

Além dos centros de pesquisa, a empresa possui uma planta piloto que desenvolveu os processos para tornar viável o projeto de uma planta em escala comercial. Os dados da planta piloto estão discriminados na Tabela 5.10 a seguir.

Tabela 5.10. Dados da planta piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da POET-DSM.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Scotland (Dakota do Sul - EUA)
Capacidade	20 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho (60 toneladas por dia)
Fase do projeto	Operacional desde 2008
Investimentos	9 milhões de dólares

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), POET-DSM (2013), AEC (2012) e Lane (2012a).

A Tabela 5.11 a seguir apresenta os dados do projeto da planta em escala comercial para a produção de etanol 2G da Poet-DSM Advanced Biofuels:

Tabela 5.11. Dados do projeto da planta em escala comercial para produção de etanol 2G da POET-DSM.

Tipo de rota	Bioquímica
Nome do projeto	Project LIBERTY
Escala	Industrial
Localização	Emmetsburg (Iowa - EUA)
Capacidade	20 milhões de galões por ano de etanol 2G; produção de biogás.
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho (75 mil toneladas por dia).
Fase do projeto	Em construção desde 2012. Partida prevista para fim de 2013.
Investimentos	- Investimento total: 250 milhões de dólares; - Cada empresa tem 50% de participação na *joint-venture*; - DSM contribui com 150 milhões de dólares (capital privado); - POET aplica créditos e subsídios do governo; - Subsídio de 100 milhões de dólares do USDOE; - Subsídio de 14,8 milhões de dólares do Governo do Estado de Iowa; - Crédito de 5,25 milhões de dólares do Governo do Estado de Iowa.
Outras informações	- Previsão de ampliação para 25 milhões de galões por ano de etanol 2G; - Localizada adjacente e integrada a uma planta existente da POET com capacidade para a produção de 30 milhões de galões por ano de etanol 1G; - Biogás produzido gerará energia para ambas as plantas.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Lane (2013a; 2012a), AEC (2012), POET-DSM (2012), Project LIBERTY (2013), Schill (2012b) e USDOE (2012b).

5.1.4.2. Sobre a tecnologia

Tabela 5.12. Tecnologia da POET-DSM para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Tipo de pré-tratamento	Explosão com vapor catalisada (ácido sulfúrico)
Enzimas	Produção *in situ*
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* recombinante.
Número de patentes no tema (concedidas)	20

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de POET-DSM (2013), Bacovsky *et al.* (2013), Narendranath e Bly (2011), Narendranath (2010), McDonald *et al.* (2009).

A Figura 5.5 a seguir mostra um diagrama de blocos do processo da POET-DSM:

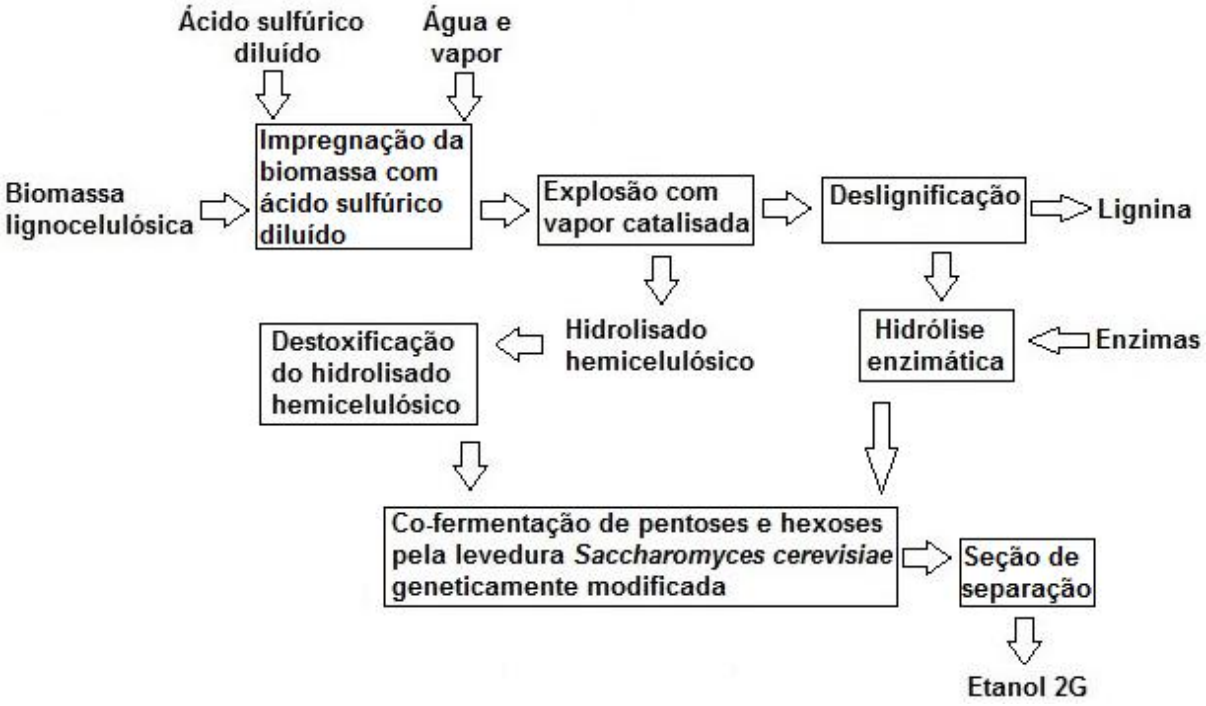

Figura 5.5. Diagrama de blocos do processo da POET-DSM.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Narendranath e Bly (2011), Narendranath (2010) e McDonald *et al.* (2009).

5.1.5. DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (EUA)

5.1.5.1. A empresa e suas instalações

A DuPont é uma das maiores empresas químicas do mundo, com atuação em diversos setores da indústria química e unidades produtivas em todo mundo. Atualmente está investindo muito em energias renováveis e formou uma *joint-venture* com a Danisco (subsidiária da Genencor) gerando a DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (DDCE). Essas empresas já investiram mais de 100 milhões de dólares no desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol 2G na última década (BACOVSKY *et al.*, 2013; DUPONT BIOFUEL SOLUTIONS, 2013a).

A empresa possui centros de pesquisa em Wilmington (Delaware) e estabelece parcerias com a Universidade do Tennessee para o desenvolvimento de tecnologia (DUPONT BIOFUEL SOLUTIONS, 2013a; SOBERG, 2011).

A empresa possui uma planta em escala demonstrativa, cujos dados estão na Tabela 5.13 a seguir:

Tabela 5.13. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da DDCE.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Vonore (Tennessee - EUA)
Capacidade	250 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Operacional desde 2008
Investimentos	Não divulgado

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de DuPont Biofuel Solutions (2013a), Soberg (2011).

A experiência com a unidade demonstrativa possibilitou o escalonamento do processo. Com isso, a DuPont Danisco Cellulosic Ethanol desenvolveu um projeto para instalar uma unidade em escala industrial para a produção de etanol 2G, adjacente a uma unidade produtora de etanol 1G (milho) já existente.

Os dados deste empreendimento estão discriminados na Tabela 5.14 a seguir:

Tabela 5.14. Dados do projeto da planta em escala comercial para produção de etanol 2G da DDCE.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Nevada (Iowa - EUA)
Capacidade	30 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Em construção desde novembro de 2012. Partida prevista para abril de 2014.
Investimentos	Investimento total: mais de 200 milhões de dólares.
Outras informações	- Integrada com a planta já existente de etanol 1G da Lincolnway Energy LLC (capacidade atual: 60 milhões de galões por ano de etanol 1G); - Compartilhamento de infraestrutura, sistemas de transporte de matérias-primas e produtos, locais de estocagem, sistemas de utilidades, dentre outros; - Lignina será usada para a geração de energia na planta 1G.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de DuPont Biofuel Solutions (2013a; 2013b), EPM Staff (2013), USDA (2013), DuPont (2012), Jessen (2012a), Schill (2012c).

5.1.5.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.15 a seguir apresenta um resumo da tecnologia utilizada pela DuPont Danisco Cellulosic Ethanol:

Tabela 5.15. Tecnologia da DuPont Danisco Cellulosic Ethanol para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento alcalino com adição de amônia.
Enzimas	Danisco-Genencor (celulases e hemicelulases).
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses pela bactéria *Zymomonas mobilis* recombinante
Número de patentes no tema (concedidas)	8

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de DuPont Biofuel Solutions (2013a), Soberg (2011), Focus on Catalysts (2008b; 2008c), Hennessey *et al.* (2007a; 2007b), Dunson *et al.* (2005).

A Figura 5.6 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo:

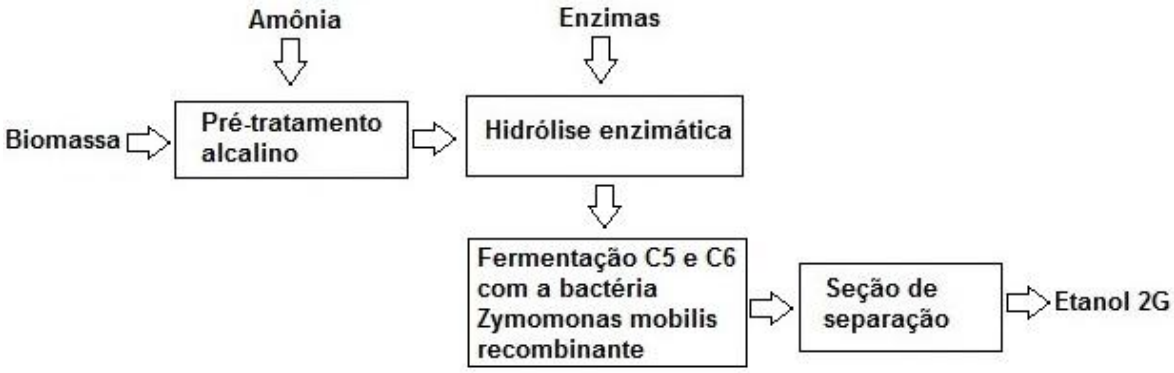

Figura 5.6. Diagrama de blocos do processo da DuPont Danisco Cellulosic Ethanol.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Hennessey *et al.* (2007a; 2007b), Dunson *et al.* (2005).

5.1.6. EdeniQ (EUA)

5.1.6.1. A empresa e suas instalações

A EdeniQ, fundada em 2008, tem como principais objetivos a melhoria de processos já existentes para a produção de etanol de primeira geração, além do desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol celulósico e bioprodutos.

Possui sede e centros de pesquisa em Visalia (Califórnia), além de escritórios em Omaha (Nebraska) e São Paulo (Brasil) (EDENIQ, 2013).

A empresa possui uma planta piloto descrita na Tabela 5.16 a seguir:

Tabela 5.16. Dados da planta piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da EdeniQ.

Empresa parceira	Logos Technologies
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Visalia (Califórnia - EUA)
Capacidade	50 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos da colheita de milho e bagaço de cana-de-açúcar.
Fase do projeto	- Operacional desde 2008 para otimização do etanol 1G (milho); - Sofreu ampliação e realiza testes com etanol 2G integrado desde 2012.
Investimentos	- Custo total da ampliação: 25,5 milhões de dólares; - Subsídios de 25 milhões de dólares do USDOE (2009); - Subsídios de 3,9 milhões de dólares do Governo do Estado da Califórnia.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bevill (2012a; 2012b; 2011a), EdeniQ Inc. (2012a), Lane (2012a), Sapp (2012a), USDOE (2012c), Sims (2011).

Além dos subsídios do governo americano, a empresa recebe investimentos de alguns parceiros da iniciativa privada como Angeleno Group, Cyrus Capital Partners, Draper Fisher Jurvetson, Element Partners, Flint Hills Resources, I2BF, KPCB, The Westly Group, Morgan Stanley. Esses recursos totalizam cerca de 75 milhões de dólares (EDENIQ, 2013; EDENIQ INC., 2012b; FEHRENBACHER, 2012; GORMLEY, 2012; HERNDON, 2012a; HERNDON, 2012b; PRIMACK, 2012; SCHROEDER, 2012).

Um dos investidores, a Flint Hills Resources, assinou um contrato de desenvolvimento conjunto de tecnologia, pois tem interesse em melhorar seus processos de produção de etanol de milho, além de adicionar futuramente a produção de etanol 2G de forma integrada às suas plantas (BEVILL, 2012b; EDENIQ INC., 2012b; HERNDON, 2012a; SCHROEDER, 2012).

EdeniQ realizou um estudo de viabilidade com um produtor brasileiro de açúcar e etanol, a Usina Vale, para avaliar o potencial econômico da instalação de uma planta para a produção de etanol 2G no Brasil. Após o sucesso do estudo, as empresas decidiram desenvolver um projeto em parceria para a construção de uma

planta em escala demonstrativa que processará bagaço de cana-de-açúcar (com tecnologia EdeniQ) de forma integrada, adaptando a planta já existente da Usina Vale que produz etanol de caldo de cana-de-açúcar, localizada em Onda Verde (São Paulo) (BUSINESS JOURNAL STAFF, 2012; EDENIQ INC., 2012a; LANE, 2012a; LANE, 2012b).

A Tabela 5.17 a seguir apresenta dados do projeto da unidade fabril no Brasil:

Tabela 5.17. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da EdeniQ.

Empresa parceira	Usina Vale (produtor brasileiro de açúcar e etanol)
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Onda Verde (São Paulo - Brasil)
Capacidade	370 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Bagaço de cana-de-açúcar (20 toneladas por dia)
Fase do projeto	EPC
Investimentos	Não divulgado
Outras informações	Será integrada a uma planta de produção de etanol 1G (caldo de cana-de-açúcar) já existente da Usina Vale

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Business Journal Staff (2012), EdeniQ Inc. (2012a), Lane (2012b; 2012c).

5.1.6.2. Sobre a tecnologia

A principal inovação do processo está no pré-tratamento mecânico/biológico. Primeiramente, a biomassa lignocelulósica passa por um moinho de facas para uma redução preliminar do tamanho do material. Posteriormente a biomassa vai para o equipamento principal do pré-tratamento, chamado “Cellunator”, que é um moinho coloidal provido de um sistema de moagem e mistura (BEVILL, 2011a).

No moinho coloidal, as partículas sofrem o pré-tratamento mecânico, ficando em tamanho ideal e homogêneo para a ação de enzimas. Isto representa grande vantagem em relação ao moinho de facas, que produz partículas relativamente grandes e não homogêneas (GALVEZ e RICHARDS, 2008a).

Posteriormente, a fração com partículas de tamanho ótimo em suspensão é encaminhada para um reator de hidrólise enzimática. Nesta etapa, um preparado

enzimático contendo celulases, xilanases e ligninases é utilizado para a geração de açúcares fermentáveis (GALVEZ e RICHARDS, 2008a).

O restante do processo é descrito resumidamente na Tabela 5.18 a seguir:

Tabela 5.18. Tecnologia da EdeniQ para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matérias-primas	Resíduos da colheita de milho (principal) e bagaço de cana-de-açúcar.
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento mecânico/biológico. Uso de moinhos coloidais (“Cellunator”).
Enzimas	Produção de enzimas *in situ* por leveduras geneticamente modificadas capazes de expressar 2 ou mais proteínas. Podem ser usados vários tipos de leveduras recombinantes simultaneamente.
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* recombinante. A levedura é resistente a inibidores e capaz de converter glicerol a etanol.
Número de patentes no tema (concedidas)	4

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bevill (2011a), Lane (2012c; 2012d; 2009), USDOE (2012c), Sims (2011), Galvez e Richards (2008a, 2008b, 2008c), Dacunha *et al.* (2010).

A Figura 5.7 a seguir apresenta um esquemático do processo da EdeniQ:

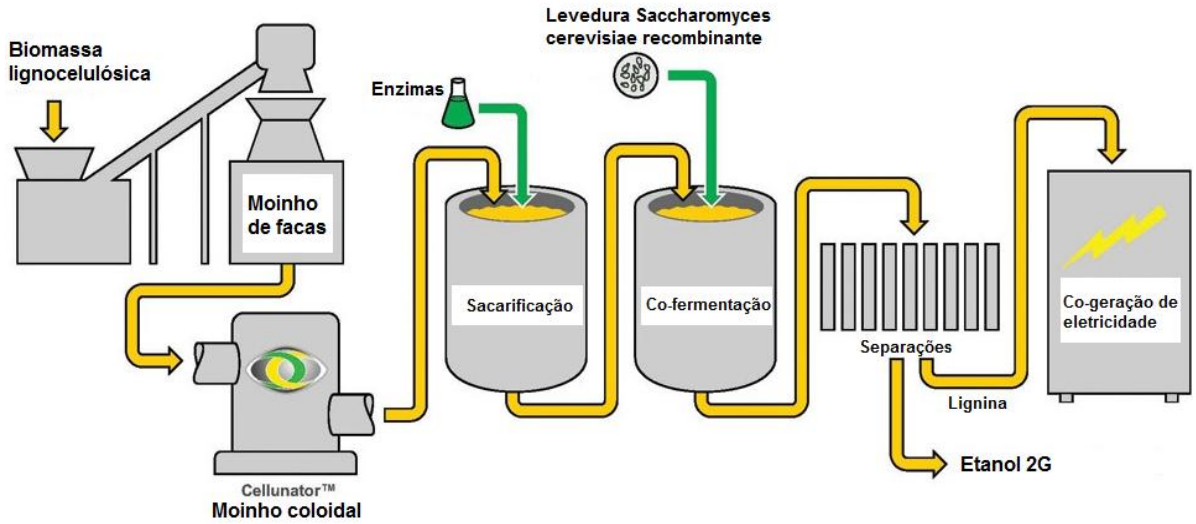

Figura 5.7. Esquemático do processo da EdeniQ para produção de etanol 2G por rota bioquímica. Fonte: Bevill (2011a).

5.1.7. Iogen Corporation (Canadá)

5.1.7.1. A empresa e suas instalações

A Iogen Corporation é uma das maiores empresas de biotecnologia do Canadá. Desde sua fundação em 1974, investiu mais de 425 milhões de dólares canadenses (CAD) (valor próximo ao dólar americano) em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol 2G, tornando-se uma das principais empresas do setor. Também desenvolve, produz e comercializa enzimas para diversos ramos na indústria (IOGEN CORPORATION, 2013a; AEC, 2012; BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2013).

A empresa possui sede com escritórios, laboratórios e centros de pesquisa localizados na cidade canadense de Ottawa (Ontário). Adjacente a essas instalações está sua planta em escala demonstrativa, apresentada a seguir:

Tabela 5.19. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Iogen.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Ottawa (Ontário - Canadá)
Capacidade nominal	1 milhão de galões por ano de etanol 2G
Capacidade operacional	Produziu um montante de cerca de 550 mil galões de etanol 2G desde a partida da unidade em 2004.
Matérias-primas	Diversas. Principalmente palha de cereais como o trigo, aveia e cevada, além de sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, dentre outros.
Fase do projeto	Em operação desde 2004
Investimentos	Subsídios de 10 milhões de dólares canadenses do Governo do Canadá.
Outras informações	- Etanol 2G é comercializado nos postos de abastecimento da Royal Dutch Shell (em Ottawa) em misturas de 10% v/v com a gasolina; - Etanol 2G produzido nesta unidade já foi demonstrado em diversas ocasiões, incluindo eventos de esportes automobilísticos.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Iogen Corporation (2013a; 2013b), AEC (2012).

A maioria dos recursos aplicados é de investidores do setor privado como Royal/Dutch Shell, Goldman Sachs, Petro Canada e Volkswagen. Iogen também recebeu no total 20 milhões de dólares canadenses (CAD) sob a forma de subsídios do Governo do Canadá (IOGEN CORPORATION, 2013a; AEC, 2012).

5.1.7.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.20 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Iogen:

Tabela 5.20. Tecnologia da Iogen Corporation para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matérias-primas	Diversas
Tipo de pré-tratamento	Explosão com vapor
Enzimas	Produção de enzimas *in situ*.
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* recombinante.
Número de patentes no tema (concedidas)	50

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Iogen Corporation (2013b) e Bacovsky *et al.* (2013).

Figura 5.8. Esquemático do processo da Iogen para produção de etanol 2G por rota bioquímica.

Fontes: Iogen (2013b) e Bacovsky *et al.* (2013).

5.1.8. Raízen Group (Brasil)

Raízen Group, uma *joint-venture* entre a Royal/Dutch Shell e a Cosan S.A. (50:50), é a maior produtora mundial de etanol de caldo de cana-de-açúcar, além de ser uma das maiores distribuidoras de combustíveis do Brasil. Produz 580 milhões de galões de etanol 1G por ano, 4 milhões de toneladas de açúcar e gera 900 MW de energia derivada da queima do bagaço de cana-de-açúcar. Além disso, possui 24 unidades de produção, mais de 4.500 postos de combustível no Brasil, cerca de 700 lojas de conveniência, 57 depósitos de combustível e comercialização de combustível em 54 aeroportos do Brasil (RAÍZEN GROUP, 2013; COSAN, 2013; IOGEN CORPORATION, 2012; SCHILL, 2012d; SCHILL, 2012e).

A Royal/Dutch Shell é uma empresa multinacional petrolífera anglo-holandesa, que tem como principais atividades a exploração e produção de petróleo e gás natural, e o refino de petróleo. O grupo Royal/Dutch Shell foi fundado em 1907 pela fusão da companhia Real Holandesa de Petróleos com a companhia Shell Transport and Trading Company Ltd., com o objetivo de competirem na época com a gigante americana Standard Oil (SHELL, 2013).

A Cosan é um grupo privado brasileiro, que atua nas áreas de energia, alimentos, lubrificantes e especialidades, logística, infraestrutura e gestão de propriedades agrícolas. Foi fundada em 1936 com a construção da Usina Costa Pinto em Piracicaba (São Paulo - Brasil). Nos primeiros 50 anos a empresa foi totalmente dedicada à produção de açúcar e etanol 1G. A partir de 1986, optou pela diversificação dos seus negócios (COSAN, 2013).

A Raízen licenciou a tecnologia da Iogen para o desenvolvimento do projeto de uma planta em escala comercial no Brasil. A planta da Iogen em Ottawa realiza testes e otimizações para o bagaço de cana-de-açúcar, desde que o acordo foi estabelecido em outubro de 2012 (AEC, 2012; IOGEN CORPORATION, 2012; SCHILL, 2012d).

Além desta nova unidade fabril, o planejamento da empresa prevê a aquisição de 8 moinhos adicionais até 2024, para aumentar a capacidade de processamento de biomassa (SCHILL, 2012e).

A Tabela 5.21 a seguir apresenta informações a respeito do projeto da planta em escala industrial da Raízen:

Tabela 5.21. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Raízen.

Tecnologia	Licenciada da Iogen
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Piracicaba (São Paulo - Brasil)
Capacidade	40 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Bagaço de cana-de-açúcar (6 milhões de toneladas por ano)
Fase do projeto	Realização de testes com bagaço na planta da Iogen no Canadá (2012). Engenharia de projeto. Partida prevista para 2014.
Investimentos	Investimento total: 180 milhões de reais (cerca de 90 milhões de dólares).
Outras informações	A planta será integrada com a Usina de Costa Pinto, produtora de etanol 1G a partir de caldo de cana-de-açúcar (propriedade da Raízen).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Iogen Corporation (2012), Schill (2012d; 2012e).

5.1.9. ICM (EUA)

5.1.9.1. A empresa e suas instalações

ICM é uma empresa americana de energias renováveis, fundada em 1995, com sede em Colwich (Kansas). Desenvolve tecnologias para a indústria de alimentos, química e sucroquímica; além de licenciar, participar da construção e montagem e da operação das plantas (ICM, 2013a).

ICM é uma das maiores empresas americanas de etanol 1G (grãos de milho e sorgo), tendo licenciado 102 plantas com capacidade somada estimada em 7 bilhões de galões por ano (possui 10 patentes concedidas no tema). Nos últimos anos a companhia tem desenvolvido tecnologias para a produção de etanol 2G por rota termoquímica e por rota bioquímica (ICM, 2013a; USDOE, 2012d).

A empresa possui um gaseificador em Newton (Kansas) que realizou testes com diversos tipos de matérias-primas. Entretanto, não obteve sucesso pela falta de

investidores e por ainda não ter demonstrado ser economicamente vantajoso (ICM, 2013b).

Concomitantemente, realiza testes com a rota bioquímica em sua planta demonstrativa, citada na Tabela 5.22 a seguir:

Tabela 5.22. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da ICM.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	St. Joseph (Missouri - EUA)
Capacidade	245 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos da colheita de milho e bagaço de sorgo.
Fase do projeto	Em operação desde 2004.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de ICM (2013a) e USDOE (2012d).

Em 2011, a empresa recebeu 25 milhões de dólares do Departamento Americano de Energia (USDOE) sob a forma de subsídios para o desenvolvimento tecnológico da rota bioquímica (ICM, 2013a).

5.1.9.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.23 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da ICM:

Tabela 5.23. Tecnologia da ICM para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho e bagaço de sorgo.
Tipo de pré-tratamento	Não divulgado.
Enzimas	Novozymes
Concepção tecnológica	Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF)
Número de patentes no tema (concedidas)	0

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de USDOE (2012d).

A Figura 5.9 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo da ICM:

Figura 5.9. Diagrama de blocos do processo da ICM para produção de etanol 2G por rota bioquímica. Fonte: Elaboração própria a partir de dados de USDOE (2012d).

5.1.10. Aemetis (EUA)

5.1.10.1. A empresa e suas instalações

Aemetis (antiga AE Biofuels) é uma empresa multinacional de biocombustíveis e bioquímicos renováveis, focada na aquisição, desenvolvimento e comercialização de tecnologias inovadoras para a substituição de produtos derivados do petróleo. O objetivo principal da companhia é converter suas unidades produtoras de etanol 1G nos Estados Unidos (grãos de milho e sorgo) e de biodiesel na Índia (óleo de palma) em biorrefinarias integradas para a produção conjunta de produtos de segunda e terceira geração, para agregar flexibilidade operacional às plantas reduzindo riscos quanto à disponibilidade e preços de matérias-primas. Para isso, desenvolve tecnologias para a produção de etanol amiláceo e celulósico, além do etanol de terceira geração. (AEMETIS, 2013a; FOCUS ON CATALYSTS, 2008d).

A empresa possui uma planta em escala demonstrativa, descrita a seguir:

Tabela 5.24. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Aemetis.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Butte (Montana - EUA)
Capacidade	160 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Em operação desde 2008.
Investimentos	Não divulgado.
Outras informações	Processamento integrado com a produção de etanol 1G (grãos de milho)

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Aemetis (2013a; 2013b), Focus on Catalysts (2008e), Lane (2012a), Schill (2012f).

Aemetis comprou uma planta com capacidade para produção de 55 milhões de galões por ano de etanol 1G a partir de milho em Keyes (Califórnia) e possui um projeto em andamento para a produção de etanol 2G integrada, como descrito na Tabela 5.25 a seguir:

Tabela 5.25. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Aemetis.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Keyes (Califórnia - EUA)
Capacidade	500 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Em construção.
Investimentos	Subsídios de 1,9 milhões de dólares do California Energy Comission
Outras informações	- Processamento integrado com a produção de etanol 1G (grãos de milho); - Prevista ampliação para atingir a capacidade de 10,5 milhões de galões de etanol 2G por ano; - Pretende produzir isopreno por rota bioquímica usando micro-organismo geneticamente modificado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Lane (2012a), Schill (2012f).

5.1.10.2. Sobre a tecnologia

Aemetis licenciou em 2012 a tecnologia de pré-tratamento “Cellunator” da EdeniQ, que consiste na cominuição mecânica, gerando partículas homogêneas e de tamanho ótimo para a ação de enzimas. Está adaptando suas plantas a este processo (EDENIQ INC., 2012c; LANE, 2012b).

A tecnologia da Aemetis, chamada “*Ambient Temperature Starch/Cellulose Hydrolysis*” (ATSCH), utiliza o bioprocesso consolidado (CBP) realizando produção de enzimas, hidrólise enzimática e fermentação em etapa única por uma bactéria recombinante (AEMETIS, 2013b; FOCUS ON CATALYSTS, 2008e).

O micro-organismo usado pela Aemetis é uma bactéria marinha aeróbica geneticamente modificada, chamada comercialmente de “*Z-Microbe*” (patenteada pela Zymetis, empresa subsidiária da Aemetis). Este micro-organismo consegue atuar em um largo espectro de matérias-primas, pois segundo a empresa ele é

capaz de produzir cerca de cem tipos distintos de enzimas (AEMETIS, 2013b; SCHILL, 2012f; FOCUS ON CATALYSTS, 2008d).

A Tabela 5.26 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Aemetis:

Tabela 5.26. Tecnologia da Aemetis para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento mecânico. Uso de moinhos coloidais (“Cellunator”).
Concepção tecnológica	Bioprocesso consolidado (CBP)
Número de patentes no tema (concedidas)	0

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Aemetis (2013b), EdeniQ (2012c), Lane (2012a).

A Figura 5.10 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo da Aemetis para a produção de etanol 2G:

Figura 5.10. Diagrama de blocos do processo da Aemetis para a produção de etanol 2G.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Aemetis (2013b), EdeniQ (2012c), Lane (2012a).

5.1.11. Mascoma (EUA)

5.1.11.1. A empresa e suas instalações

A Mascoma Corporation é uma empresa de biocombustíveis e bioquímicos renováveis que desenvolve tecnologias para o aproveitamento de biomassas residuais. A empresa aposta no desenvolvimento de tecnologias menos poluentes, utilizando o apelo de que a sustentabilidade ambiental pode ser alcançada pelo uso

eficiente dos recursos naturais para a comercialização de seus produtos (MASCOMA, 2013).

A empresa foi fundada em 2005 pelos cientistas Charles Wyman e Lee Lynd, que realizaram pesquisas por duas décadas em universidades americanas para o desenvolvimento da produção de etanol 2G pelo Bioprocesso Consolidado (CBP) (AEC, 2012; MASCOMA, 2013).

Em seu centro de pesquisas em Lebanon (Nova Hampshire - EUA), a Mascoma desenvolve diversos tipos de micro-organismos em parceria com a empresa Lallemand, com diversas finalidades, a saber:

Tabela 5.27. Funções típicas dos micro-organismos desenvolvidos pela Mascoma em parceria com a Lallemand.

Micro-organismos recombinantes capazes de fermentar amido sem a utilização de enzimas.
Micro-organismos recombinantes capazes de produzir etanol 2G e outros bioprodutos por Bioprocesso Consolidado (CBP).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Mascoma (2013), Lallemand (2012).

A empresa possui uma planta em escala demonstrativa discriminada a seguir:

Tabela 5.28. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Mascoma.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Roma (Nova Iorque - EUA)
Capacidade	200 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos florestais.
Fase do projeto	Em operação desde 2008.
Investimentos	Subsídios de 20 milhões de dólares da NY State Energy Research and Development.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Mascoma (2013), Bacovsky *et al.* (2013), USDOE (2013e), AEC (2012).

A Mascoma possui um projeto em andamento para a produção de etanol 2G em escala industrial em Kinross (Michigan – EUA). Para este projeto, foi criada a empresa Kinross Cellulosic Ethanol que é uma *joint-venture* entre Mascoma e Valero Energy Corporation, para que a Valero invista 120 milhões de dólares, que são

necessários para a construção, comissionamento e partida da unidade. Valero ficará responsável pela construção, operação, distribuição e comercialização do etanol produzido e poderá expandir a capacidade para cerca de 80 milhões de galões por ano. Mascoma ficará responsável pelo fornecimento de tecnologia e receberá *royalties* pela venda do etanol. A parceria continuará para a construção de novas unidades no futuro (AEC, 2012; JESSEN, 2012b; BEVILL, 2011b; BEVILL, 2011c).

A Tabela 5.29 a seguir apresenta dados sobre este projeto:

Tabela 5.29. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Mascoma.

Empresa parceira	Valero Energy Corporation
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Kinross (Michigan - EUA)
Capacidade	20 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos florestais.
Fase do projeto	Construção prevista para 2013 e partida para 2014.
Investimentos	- Subsídios de 100 milhões de dólares do USDOE; - Subsídios de 20 milhões de dólares de Michigan Economic Development Corporation (2008); - Valero Energy Corporation (investidor): 120 milhões de dólares; - Recursos de muitos outros investidores privados.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Mascoma (2013), Lane (2013a), USDOE (2013e), AEC (2012), Jessen (2012b), Schill (2012b), Bevill (2012c; 2011b).

Em 2010 a Mascoma adquiriu a empresa SunOpta Bioprocess Inc., fundando a Mascoma Canada. Consiste em um centro de pesquisas que abriga uma planta piloto para o desenvolvimento de pré-tratamentos para outros tipos de biomassas. É localizado na cidade canadense de Mississauga (Ontário) e considerado estratégico para a empresa (AEC, 2012; MASCOMA, 2013; BEVILL, 2011c).

5.1.11.2. Sobre a tecnologia

A propriedade intelectual da Mascoma abrange pré-tratamento, hidrólise enzimática, engenharia metabólica, expressão de enzimas e desenvolvimento de

processos. Apesar de possuir patentes para leveduras e bactérias geneticamente modificadas, a Mascoma adota e comercializa as leveduras em seus processos (MASCOMA, 2013; MASCOMA, 2012).

A Tabela 5.30 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Mascoma:

Tabela 5.30. Tecnologia da Mascoma para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos florestais.
Tipo de pré-tratamento	Explosão com vapor.
Concepção tecnológica	Bioprocesso consolidado (CBP)
Número de patentes no tema (concedidas)	30

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Mascoma (2013; 2012), USDOE (2013e), Bevill (2011c).

A Figura 5.11 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo da Mascoma para a produção de etanol 2G:

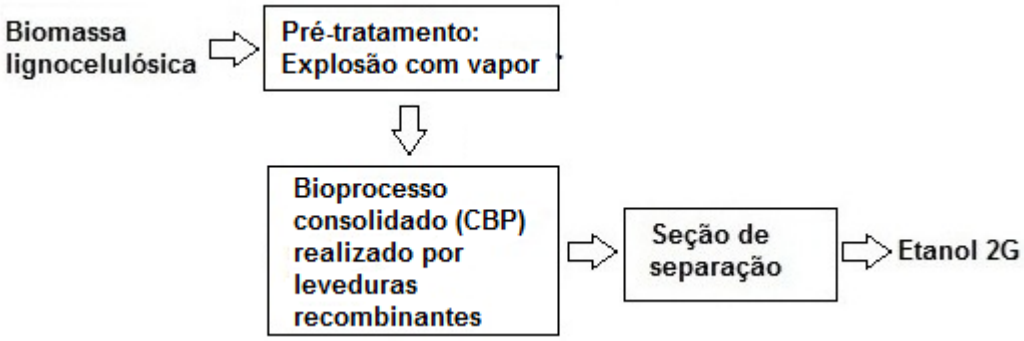

Figura 5.11. Diagrama de blocos do processo da Mascoma para a produção de etanol 2G.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Mascoma (2013; 2012) e USDOE (2013e).

5.1.12. INEOS Bio (EUA)

5.1.12.1. A empresa e suas instalações

A INEOS Bio é uma companhia americana que pertence ao grupo suíço INEOS Group, que é a terceira maior companhia química do mundo, operando 60 unidades industriais em 13 países e licenciando tecnologia (BADINA, 2009; INEOS BIO, 2013; SCHILL, 2012a). A INEOS Bio produz biocombustíveis e energia

renovável a partir de vários tipos de materiais carbonáceos de baixo custo (AEC, 2012).

Em 2008, INEOS Bio comprou a tecnologia para a produção de etanol celulósico da empresa Bioengineering Resources Inc. junto com laboratórios e a planta piloto instalados em Fayetteville (Arkansas) (AEC, 2012; BADINA, 2009; INEOS BIO, 2013; SCHILL, 2012a). Esta tecnologia tem sido desenvolvida há 20 anos, além de ser testada, validada e otimizada desde 2003 até hoje na planta piloto (AEC, 2012; USDOE, 2012e).

A empresa possui uma planta em escala comercial, citada na Tabela 5.31 a seguir:

Tabela 5.31. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da INEOS Bio.

Nome do projeto	Indian River County BioEnergy Center
Empresa parceira	New Planet Energy
Tipo de rota	Processo híbrido
Escala	Industrial
Localização	Vero Beach (Flórida - EUA)
Capacidade	8 milhões de galões por ano de etanol 2G; 6MW por ano de energia
Matérias-primas	Resíduos agroindustriais e lixo sólido municipal (MSW).
Fase do projeto	Comissionamento desde final de 2012. Partida prevista para 2013.
Investimentos	- Custo total: 130 milhões de dólares; - Subsídios de 50 milhões de dólares do USDOE; - Empréstimo de 75 milhões de dólares do USDA; - Subsídios de 2,5 milhões de dólares do Governo do Estado da Flórida.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de INEOS Bio (2013), Lane (2013a), AEC (2012), Biomass Magazine Staff (2012), INEOS Bio (2012), Schill (2012g), USDOE (2012e).

Parte da energia gerada na etapa de gaseificação será aproveitada para gerar energia elétrica em turbinas a vapor, que abastecerão cerca de 1400 residências locais (INEOS BIO, 2012; USDOE, 2012e).

5.1.12.2. Sobre a tecnologia

As principais matérias-primas utilizadas são resíduos agroindustriais e lixo sólido municipal (MSW) (INEOS BIO, 2013; SCHILL, 2012a; USDOE, 2012e).

A tecnologia para a produção de etanol de segunda geração consiste em um processo híbrido, que é iniciado pela gaseificação da biomassa e posterior fermentação do gás de síntese (mistura de gases, principalmente CO e H_2). Segundo Bell *et al.* (2008) a fermentação é realizada pelas bactérias anaeróbicas naturalmente ocorrentes *Clostridium ljungdahlii* ou *Clostridium carboxydivorans.* Esses micro-organismos são altamente seletivos a etanol e tolerantes a impurezas (INEOS BIO, 2013; USDOE, 2012e).

Segundo Gaddy *et al.* (2011) o caminho metabólico realizado pela bactéria em questão é realizado nas 3 etapas descritas a seguir:

Na primeira etapa, CO e H_2 são oxidados, liberando NAD(P)H:

$$NAD(P) \rightarrow NAD(P)H \qquad \text{(equação 16)}$$

$$CO + H_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ \qquad \text{(equação 17)}$$

Os produtos da primeira etapa são convertidos a ácido acético, etapa que requer NAD(P)H:

$$NAD(P)H \rightarrow NAD(P) \qquad \text{(equação 18)}$$

$$CO + H_2 + 6H^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O \qquad \text{(equação 19)}$$

Como a primeira etapa é mais rápida que a segunda, enquanto houver substrato haverá excesso de NAD(P)H, favorecendo a etapa final que é a conversão do ácido acético em etanol:

$$NAD(P)H \rightarrow NAD(P) \qquad \text{(equação 20)}$$

$$CH_3COOH + 4H^+ \rightarrow C_2H_5OH + H_2O \qquad \text{(equação 21)}$$

As equações químicas foram apresentadas de outra forma na patente de Bell *et al.* (2008), mostrando independência no consumo de CO e de H_2 pelo micro-organismo:

$$6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2 \qquad \text{(equação 22)}$$

$$6H_2 + 2CO_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O \qquad \text{(equação 23)}$$

Após a fermentação, o efluente vai para a seção de separação. A água é reaproveitada nos fermentadores. O monóxido de carbono não convertido no fermentador é usado para geração de energia (INEOS BIO, 2013; USDOE, 2012e).

A empresa possui 7 patentes concedidas referentes a este processo.

5.1.13. LanzaTech (Nova Zelândia)

5.1.13.1. Sobre a empresa

A LanzaTech NZ Ltd. é uma empresa multinacional de energia, fundada em 2005 na Nova Zelândia. A empresa desenvolve tecnologias para a utilização de monóxido de carbono (CO) como substrato para a fermentação e geração de biocombustíveis e bioprodutos diversos, usando diferentes tipos de micro-organismos (BLOOMBERG BUSINESSWEEK, 2013; LANZATECH, 2013; AEC, 2012; LANZATECH, 2012).

A versatilidade dos processos desenvolvidos permite ainda a produção de alguns químicos e hidrocarbonetos combustíveis por rotas sintéticas. Dentre os produtos de maior interesse estão: etanol, acetona, n-butanol, isobutanol, ácido acético, isopropanol, ácido succínico, isopreno, 2,3-butanodiol, dentre outros (LANZATECH, 2013; LANZATECH, 2012).

A princípio desenvolveu apenas tecnologias para a fermentação de monóxido de carbono (CO) para a produção de etanol. Sendo assim, era uma empresa dependente de gases de combustão efluentes de indústrias poluidoras, como siderúrgicas, refinarias de petróleo, indústrias químicas e petroquímicas; havendo a necessidade de se instalar adjacente a essas empresas e se tornar dependente da demanda das mesmas (BLOOMBERG BUSINESSWEEK, 2013; LANZATECH, 2013; AEC, 2012; LANZATECH, 2012). Uma alternativa favorável à empresa seria o desenvolvimento da rota termoquímica, para realizar a gaseificação de suas próprias matérias-primas.

5.1.13.2. LanzaTech e a falência da Range Fuels

Range Fuels (EUA) foi uma empresa que não obteve sucesso na aplicação dos muitos recursos que conseguiu. Apostando no etanol 2G, atraiu cerca de 160 milhões de dólares em investimentos do setor privado. Além disso, foi submetido e aprovado no Departamento Americano de Energia (USDOE) um projeto para a construção de uma planta com capacidade para produzir 40 milhões de galões por ano de etanol celulósico. Sendo assim, a finada empresa recebeu na época 76

milhões de dólares sob a forma de subsídios e 43,6 milhões de dólares em financiamentos desta instituição (cedidos em parcela única). Ainda recebeu 6,25 milhões de dólares em subsídios do Governo do Estado da Geórgia, onde fica a planta (FREEDOM PINES BIOREFINERY, 2013; LANZATECH, 2013; WIKIPEDIA, 2012a; BIOFUELS DIGEST ADMIN, 2011a; LANE, 2010).

A Range Fuels foi tecnicamente incapaz de tornar realidade o projeto submetido. Sua tecnologia consistia na produção de etanol 2G por rota termoquímica, gaseificando biomassa e convertendo cataliticamente o gás de síntese a metanol. Posteriormente, o metanol seria convertido a etanol. Entretanto, a empresa não obteve sucesso no escalonamento e o projeto, já em fase de construção, se transformou numa planta para a produção de 4 milhões de galões por ano de metanol. Mesmo nessas condições a empresa faliu antes mesmo de concluir a construção. Na época houve pressão do governo e da sociedade, pois os recursos dos contribuintes estavam sendo destinados para a produção de metanol, que tem tecnologias dominadas e maduras desde o início do século passado (SCHILL, 2012a; WIKIPEDIA, 2012a; BIOFUELS DIGEST ADMIN, 2011a; LANE, 2010).

No dia 3 de janeiro de 2012 a LanzaTech comprou o gaseificador e os equipamentos da unidade fabril da Range Fuels, sendo o marco que determinou definitivamente a falência desta última (FREEDOM PINES BIOREFINERY, 2013; LANZATECH, 2013; BEVILL, 2012c; WIKIPEDIA, 2012a).

O interesse da LanzaTech foi despertado pelo grupo Khosla Ventures, que é o principal investidor privado nos projetos de ambas as empresas. A transação foi muito vantajosa para a LanzaTech, já que apesar da empresa ser bem desenvolvida na fermentação gasosa do monóxido de carbono, não tinha conhecimento sobre as técnicas de gaseificação de biomassa, o que a tornaria totalmente dependente da aquisição de efluentes gasosos de outras indústrias. Com a aquisição da biorrefinaria Freedom Pines, a empresa pode dominar a rota termoquímica mais facilmente. A empresa está adaptando a unidade à sua tecnologia, por isso o final da construção e partida da planta estão previstos apenas para 2014 (AEC, 2012; BIOFUELS DIGEST ADMIN, 2011b).

Como a Range Fuels não conseguiu cumprir com suas obrigações perante os investidores e o governo americano, a LanzaTech deveria assumir todos estes compromissos em troca da tecnologia de gaseificação, do projeto da planta e da logística que foi desenvolvida até então. Entretanto, devido à facilidade de obter gás em qualquer lugar do mundo para as suas fermentações, foi previsto que a empresa só pagaria valor muito abaixo do real (BIOFUELS DIGEST ADMIN, 2011a), o que realmente ocorreu, pois a LanzaTech pagou apenas 5,1 milhões de dólares, valor simbólico (BEVILL, 2012c; JESSEN, 2012c).

5.1.13.3. Instalações

A empresa possui importantes escritórios na China (Xangai), Nova Zelândia (Auckland), mas atualmente a sua sede é estrategicamente localizada nos Estados Unidos (Chicago - Illinois). Adjacente a seus centros de pesquisa, desenvolve processos em uma planta piloto discriminada na Tabela 5.32 a seguir (LANZATECH, 2013; AEC, 2012; LANZATECH, 2012):

Tabela 5.32. Dados da planta piloto para o desenvolvimento do etanol 2G da LanzaTech.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Auckland (Nova Zelândia)
Capacidade	15 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Efluentes gasosos da indústria siderúrgica Blue Scope Steel.
Fase do projeto	Operacional desde novembro de 2008.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de LanzaTech (2013; 2012), AEC (2012).

A estratégia inicial da empresa previa se instalar em países poluidores, como é o caso da China, que tem crescimento econômico impulsionado pela exploração do carvão. Por isso, construiu duas unidades em escala demonstrativa no país que entraram em operação em 2012 e estão listadas na Tabela 5.33 a seguir (BAOSTEEL, 2013; CAPITAL STEEL, 2013; LANZATECH, 2013; LANE, 2013a; AEC, 2012):

Tabela 5.33. Dados das plantas em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da LanzaTech.

Tipo de rota	Bioquímica	Bioquímica
Escala	Demonstrativa	Demonstrativa
Localização	Xangai (China)	Caofeidian (China)
Capacidade	100 mil galões por ano de etanol 2G	100 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Efluentes gasosos da indústria siderúrgica Baosteel.	Efluentes gasosos da indústria siderúrgica Capital Steel.
Fase do projeto	Em operação desde 2012.	Em operação desde 2012.
Outras informações	- Expansão em construção desde 2013; - Nova capacidade: 30 milhões de galões por ano de etanol 2G; - Partida prevista para 2014.	- Expansão prevista; - Nova capacidade não divulgada; - Construção: início em 2014; - Partida prevista para 2015.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Lane (2013a; 2012e).

Após a dominar a rota termoquímica, a LanzaTech está desenvolvendo novos projetos, assim como a adaptação da planta em escala industrial nos Estados Unidos para a sua tecnologia, como exposto na Tabela 5.34 a seguir:

Tabela 5.34. Dados dos novos projetos da LanzaTech para produção de etanol 2G.

Nome do projeto	-	Freendom Pines Biorefinery
Tipo de rota	Processo híbrido	Processo híbrido
Escala	Demonstrativa	Industrial
Localização	Aurangabad (Índia)	Soperton (Geórgia - EUA)
Capacidade	100 mil galões por ano de etanol 2G	4 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal.	Resíduos florestais.
Fase do projeto	Engenharia de projeto.	Partida prevista para 2013.
Outras informações	Gaseificação do lixo e posterior fermentação do gás de síntese.	Previstas ampliações para a produção de outros bioquímicos e querosene de aviação.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Bacovsky *et al.* (2013), Lane (2012e).

LanzaTech arrecadou mais de 100 milhões de dólares de investidores privados para seus projetos (AEC, 2012; JESSEN, 2012c).

5.1.13.4. Sobre a tecnologia

O processo desenvolvido pela LanzaTech consiste na fermentação de gases contendo monóxido de carbono (CO), que podem ser gases de combustão ou gás de síntese (LANZATECH, 2013).

Após a aquisição dos ativos da Range Fuels, a Lanzatech dominou a rota termoquímica, para gerar seu próprio gás de síntese. Sendo assim, pode desenvolver processos híbridos, combinando sequencialmente as rotas termoquímica e bioquímica (AEC, 2012; BIOFUELS DIGEST ADMIN, 2011a).

Segundo Heijstra (2010), os micro-organismos são bactérias do gênero *Clostridium.* A estequiometria das reações está apresentada a seguir:

$$6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2 \qquad \text{(equação 24)}$$

$$12H_2 + 4CO_2 \rightarrow 2C_2H_5OH + 6H_2O \qquad \text{(equação 25)}$$

A Figura 5.12 a seguir apresenta um esquemático do processo da Lanzatech:

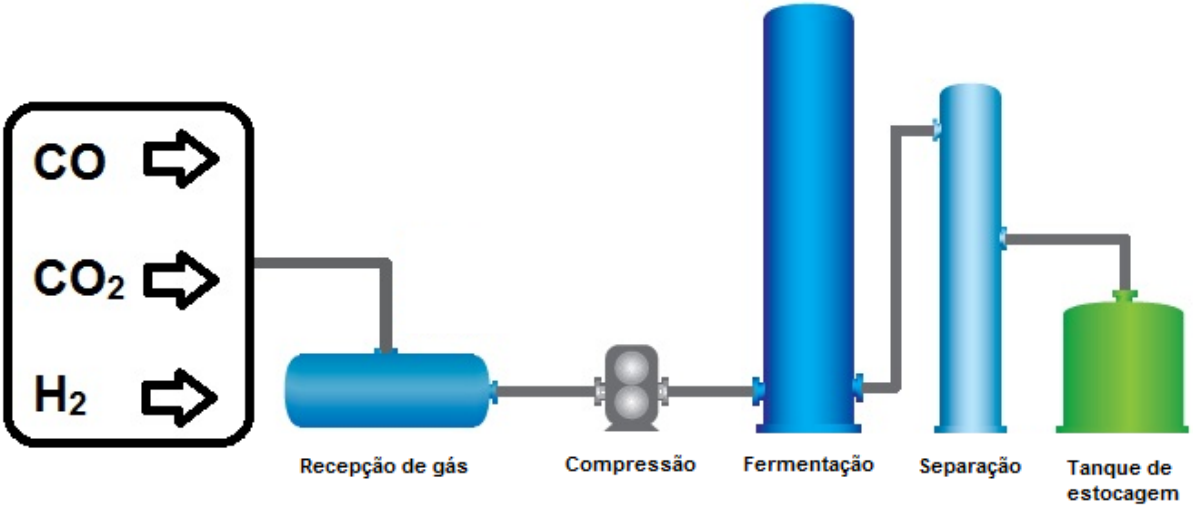

Figura 5.12. Esquemático do processo da Lanzatech para a produção de etanol por rota híbrida. Fonte: AEC (2012).

A empresa possui 17 patentes concedidas relativas ao desenvolvimento de micro-organismos e processos para a produção de etanol a partir de gases contendo monóxido de carbono.

5.1.14. ZeaChem (EUA)

5.1.14.1. A empresa e suas instalações

A Zeachem é uma empresa que desenvolve biorrefinarias para a produção de biocombustíveis e bioquímicos. A empresa desenvolveu uma rota híbrida para a produção de etanol 2G na qual não há perdas de carbono pela geração de CO_2 durante o processo fermentativo, aumentando o rendimento global do processo (ZEACHEM, 2013; LANE, 2012f).

A empresa possui sede em Lakewood (Colorado), além de centros de pesquisa e uma planta piloto em Menlo Park (Califórnia) (AEC, 2012; LANE, 2012f; ZEACHEM, 2013).

A empresa possui uma planta em escala demonstrativa, apresentada na Tabela 5.35 a seguir:

Tabela 5.35. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Zeachem.

Tipo de rota	Processo híbrido
Escala	Demonstrativa
Localização	Boardman (Oregon - EUA)
Capacidade	250 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos florestais.
Fase do projeto	Em operação desde outubro de 2012.
Investimentos	- Subsídios de 25 milhões de dólares do USDOE; - Subsídios de 40 milhões de dólares do USDA para futura ampliação para a produção de querosene e diesel (usando biomassas); - Subsídios de 17 milhões de dólares do Biomass Crop Assistance Program (BCAP) para suprimento de matéria-prima em todos os projetos; - Investimentos privados.
Outras informações	- Fase 1: Produção de bioquímicos de alto valor agregado para tintas; - Fase 2: Produção de etanol 2G e outros bioprodutos (ácido acético, acetato de etila, etileno, ácido propiônico, propanol e propileno); - Fase 3: Produção de querosene de aviação e diesel; - Produção já foi iniciada com sucesso nas fases 1 e 2.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Zeachem (2013), Jessen (2013b), AEC (2012), Geiver (2012), Kotrba (2012), Lane (2012a; 2012f), Sapp (2012b), Schill (2012a; 2012b), Sims (2012b), USDOE (2012f).

A Zeachem possui um projeto em andamento para a construção de uma planta em escala industrial, discriminado na Tabela 5.36 a seguir:

Tabela 5.36. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Zeachem.

Tipo de rota	Processo híbrido
Escala	Industrial
Localização	Boardman (Oregon - EUA) Adjacente à planta em escala demonstrativa.
Capacidade	25 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Resíduos florestais.
Fase do projeto	Construção prevista para 2014. Partida prevista para 2015.
Investimentos	- Empréstimo de 232,5 milhões de dólares do USDA; - Subsídios de 17 milhões de dólares do Biomass Crop Assistance Program (BCAP) para suprimento de matéria-prima em todos os projetos; - Investimentos privados.
Outras informações	Biorrefinaria terá mesma configuração da anterior (produção de bioquímicos e outros combustíveis)

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Zeachem (2013), Jessen (2013b), AEC (2012), Kotrba (2012), Lane (2012a; 2012f), Schill (2012a; 2012b), Sims (2012b).

Investidores aportaram cerca de 65 milhões de dólares nos projetos da Zeachem. A comercialização será realizada para as empresas Chrysler Group LLC (combustíveis) e P&G (bioquímicos). Contratos de fornecimento foram estabelecidos em 2011 (AEC, 2012; SIMS, 2012b).

5.1.14.2. Sobre a tecnologia

A tecnologia consiste em um processo híbrido, iniciado com o pré-tratamento químico da biomassa lignocelulósica, gerando correntes ricas em açúcares (AEC, 2012; USDOE, 2012f). Detalhes sobre este procedimento não foram divulgados.

Segundo Verser e Eggeman (2000), as pentoses e hexoses geradas são encaminhadas para fermentadores onde as bactérias *Clostridium thermoaceticum* ou *Clostridium formicoaceticum* produzem ácido acético. A grande vantagem deste processo é que praticamente todo o carbono é convertido a ácido acético, sem

geração de CO_2. Sendo assim, a eficiência deste processo é próxima de 100%, enquanto a eficiência de processos convencionais é de cerca de 67%. Além disso, esses micro-organismos metabolizam glicose e xilose, e toleram substâncias geradas no pré-tratamento que seriam inibitórias a outros micro-organismos (AEC, 2012; USDOE, 2012f; ZEACHEM, 2013; VERSER e EGGEMAN, 2007; VERSER e EGGEMAN, 2000).

A equação química a seguir apresenta a reação metabólica de conversão da glicose em ácido acético, mostrando que não há geração de CO_2 (VERSER e EGGEMAN, 2007):

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3\ CH_3COOH \qquad \text{(equação 26)}$$

O ácido acético gerado é convertido cataliticamente a ésteres (acetato de etila). Posteriormente, etanol é produzido por hidrogenólise destes ésteres (AEC, 2012; USDOE, 2012f; ZEACHEM, 2013; VERSER e EGGEMAN; 2007; VERSER e EGGEMAN; 2000).

A equação química a seguir (equação 27) mostra a reação de formação de acetato de etila (VERSER e EGGEMAN; 2000):

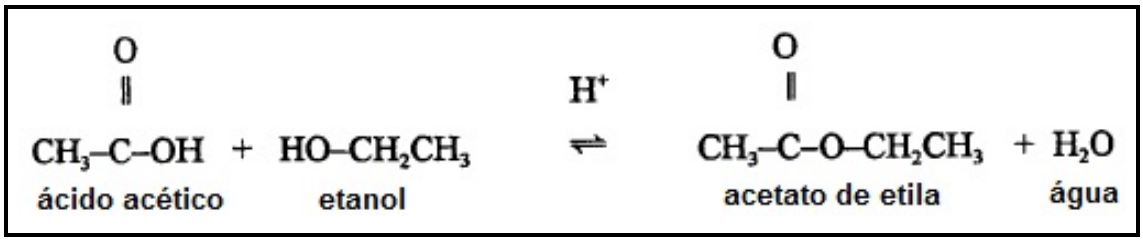

Figura 5.13. Equação química de formação de acetato de etila.
Fonte: Verser e Eggeman (2000).

A lignina gerada no pré-tratamento é encaminhada a gaseificadores, onde é iniciada a rota termoquímica. O gás de síntese gerado é rico em hidrogênio que é separado e encaminhado a reatores para a conversão catalítica dos ésteres a etanol. Outros constituintes do gás de síntese como o monóxido de carbono sofrem processo de combustão gerando vapor e energia para a planta (ZEACHEM, 2013; AEC, 2012; USDOE, 2012f; VERSER e EGGEMAN; 2007).

A Figura 5.14 a seguir apresenta um esquemático do processo da Zeachem para produção de etanol 2G por processo híbrido:

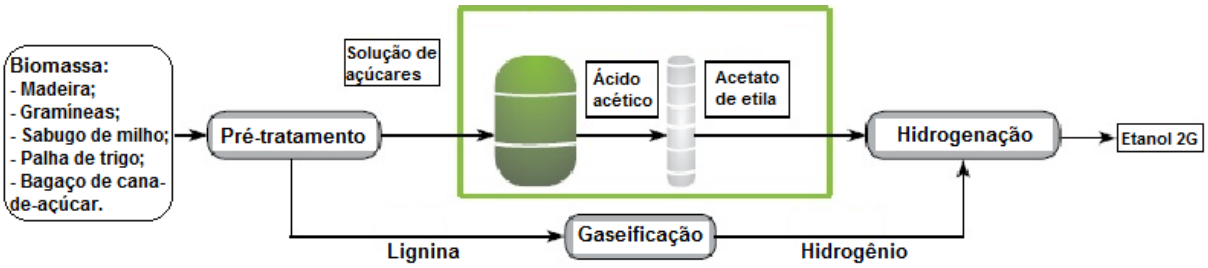

Figura 5.14. Fluxograma da tecnologia da Zeachem para produção de etanol 2G por processo híbrido.

Fontes: AEC (2012) e ZeaChem (2013).

Zeachem possui 2 patentes concedidas relativas à produção de etanol 2G.

5.1.15. Fiberight LLC (EUA)

5.1.15.1. A empresa e suas instalações

A Fiberight LLC é uma companhia privada fundada em 2007 que tem como objetivo o desenvolvimento de meios rentáveis para o aproveitamento de lixo, que antes era inutilizável e disposto em aterros sanitários ou levado a incineradores. Com isso, a empresa desenvolve tecnologias para a conversão desses resíduos urbanos em produtos finais valiosos, aproveitando as frações celulósica e hemicelulósica para a produção de etanol 2G e bioprodutos por rota bioquímica (FIBERIGHT LLC, 2013a; GANTZ, 2012).

A empresa, que tem sede e laboratórios em Baltimore (Maryland), construiu em 2007 uma planta piloto em Lawrenceville (Virginia) que foi utilizada para realização de testes e desenvolvimento de tecnologias entre 2007 e 2009. Esta planta sofreu expansão em 2011 para a realização de testes em escala demonstrativa (FIBERIGHT LLC, 2013a; AEC, 2012; GANTZ, 2012; SCHILL, 2012b; JESSEN, 2010b).

A Tabela 5.37 apresenta a planta em escala demonstrativa da Fiberight:

Tabela 5.37. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Fiberight.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Lawrenceville (Virginia - EUA)
Capacidade	1 milhão de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW)
Fase do projeto	Em operação desde 2012.
Investimentos	Investimentos privados.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Fiberight LLC (2013a), AEC (2012), Gantz (2012), Schill (2012b), Jessen (2010b).

Em novembro de 2009, a empresa comprou uma usina que produzia etanol 1G a partir de grãos de milho e adaptou para a produção de etanol 2G, como descrito na Tabela 5.38 a seguir:

Tabela 5.38. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Fiberight.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Blairstown (Iowa - EUA)
Capacidade	6 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW)
Fase do projeto	Sofrendo ampliação de capacidade. Partida prevista para final de 2013.
Investimentos	- Empréstimo de 25 milhões de dólares do USDA; - Empréstimo de 2,9 milhões de dólares do Iowa Power Fund; - Investimentos privados.
Outras informações	- Unidade de produção de etanol 1G adaptada para produção de etanol 2G; - Capacidade para a produção de 1 milhão de galões por ano de etanol 2G antes da ampliação de capacidade.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Fiberight LLC (2013a), AEC (2012), Gantz (2012), Schill (2012b), Jessen (2010b), Ethanol Producer Magazine Staff (2012a).

A empresa recebeu 13 milhões de dólares em investimentos privados para seus projetos (GANTZ, 2012).

5.1.15.2. Sobre a tecnologia

A tecnologia consiste na produção de etanol 2G por rota bioquímica usando a parte orgânica do lixo sólido municipal (MSW). Portanto, a primeira etapa do processo é a remoção de material indesejável (FIBERIGHT LLC, 2013b; GANTZ, 2012).

São usados métodos para a separação da parte orgânica e da inorgânica (constituída principalmente de metais). Posteriormente, os materiais plásticos e os hidrocarbonetos (como o metano) são removidos da parte orgânica resultante e utilizados para geração de energia na planta. O restante da fração orgânica é preparado para a produção de etanol de segunda geração. A parte inerte é usada em procedimentos de reciclagem (FIBERIGHT LLC, 2013b; GERBER *et al.*, 2010).

O material orgânico passa por várias etapas de lavagem, separação e esterilização, que envolvem tratamentos mecânicos, químicos e térmicos. Todas essas etapas são suficientes para diminuir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica, deixando-a susceptível à ação de enzimas sem a necessidade de pré-tratamentos específicos (GERBER *et al.*, 2010).

A Tabela 5.39 a seguir resume a tecnologia descrita:

Tabela 5.39. Tecnologia da Fiberight para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW).
Pré-tratamento	Não é necessário.
Enzimas	Novozymes
Concepção tecnológica	Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF)
Número de patentes no tema (concedidas)	1

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Fiberight (2013b), Gerber *et al.* (2010).

5.1.16. Fulcrum Bioenergy (EUA)

5.1.16.1. A empresa e suas instalações

A Fulcrum Bioenergy, fundada em 2007, produz combustíveis por rota termoquímica a partir de lixo sólido municipal (MSW). A aposta é que esta matéria-

prima de baixo custo fornecerá grande vantagem em relação a outras matérias-primas derivadas de biomassas como cana-de-açúcar, milho e celulose (FULCRUM BIOENERGY, 2013). A sede da empresa fica em Pleasanton (Califórnia). Desde 2009 opera uma planta piloto em Durham (Carolina do Norte) (AEC, 2012).

Há um projeto em andamento para a construção de uma planta em escala industrial, descrito na Tabela 5.40 a seguir:

Tabela 5.40. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Fulcrum Bioenergy.

Nome do projeto	Sierra Biofuels Plant
Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Industrial
Localização	Reno (Nevada - EUA)
Capacidade	10,5 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW) (90 mil toneladas por ano)
Fase do projeto	Em construção. Partida prevista para 2014.
Investimentos	- Em 2011, recebeu 93 milhões de dólares de investidores privados (US Renewables Group, Rustic Canyon e Waste Management); - Financiamento de 105 milhões de dólares do USDA (em 2012).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Fulcrum Bioenergy (2013), AEC (2012), Schill (2012b).

O plano de negócios da empresa prevê ainda a instalação de várias indústrias em 19 estados americanos na próxima década, chegando a uma capacidade de produção de 700 milhões de galões por ano de etanol. Para o fornecimento da matéria-prima necessária foram estabelecidas parcerias com as duas maiores empresas de lixo dos Estados Unidos (*Waste Connections* e *Waste Management*) (AEC, 2012; FULCRUM BIOENERGY, 2013).

5.1.16.2. Sobre a tecnologia

A tecnologia, protegida por 4 patentes concedidas, será licenciada pela *Integrated Environmental Technologies* e consiste em rota termoquímica. Os catalisadores para transformar gás de síntese em etanol serão licenciados pelas empresas *Nipawin Biomass Ethanol New Generation Co-operative Ltd* e

Saskatchewan Research Council, que realizaram o desenvolvimento em parceria (FULCRUM BIOENERGY, 2013).

O processo tem início com a remoção de metais do lixo. O material resultante é encaminhado ao gaseificador, onde ocorre a formação de gás de síntese. Após esta etapa, há integração energética com recuperação de calor e geração de vapor para ser usado na planta (FULCRUM BIOENERGY, 2013; LUCAS, 2010).

Posteriormente, o gás de síntese vai para os reatores de síntese de álcool, onde ocorrem reações catalíticas. Primeiramente é gerado metanol, que posteriormente é convertido a etanol. O etanol gerado vai para a seção de separação e depois é estocado (FULCRUM BIOENERGY, 2013; LUCAS, 2010).

A Figura 5.15 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo da Fulcrum Bioenergy de etanol por rota termoquímica:

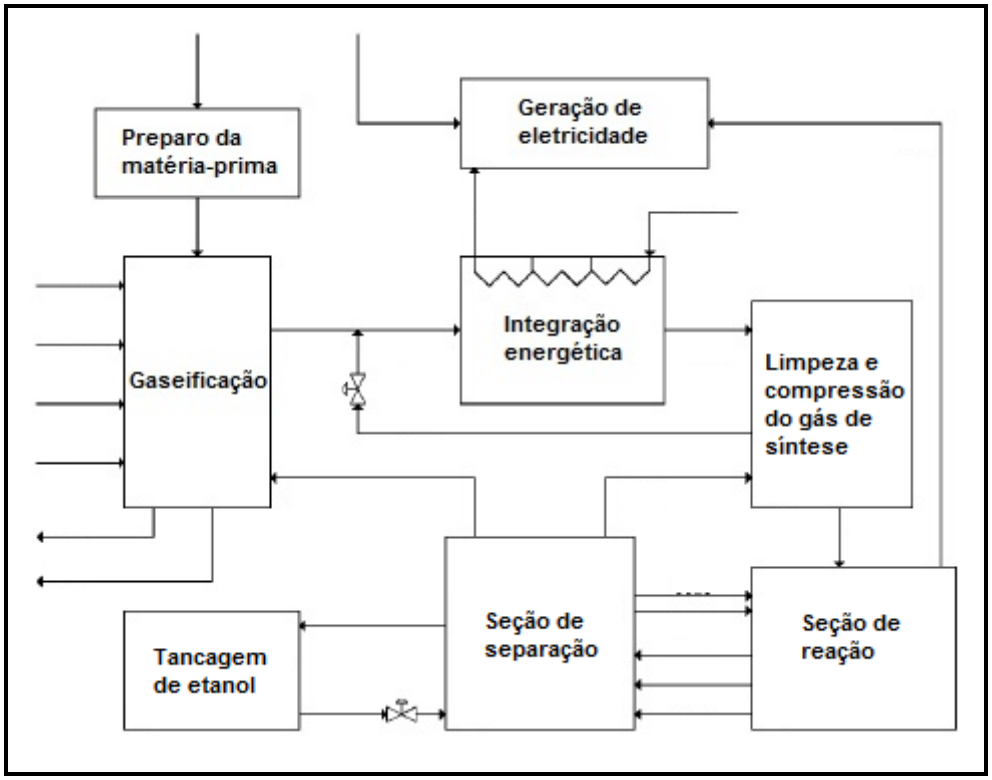

Figura 5.15 – Diagrama de blocos do processo da Fulcrum Bioenergy para produção de etanol por rota termoquímica.

Fonte: Lucas (2010).

5.1.17. Enerkem (Canadá)

5.1.17.1. A empresa e suas instalações

A Enerkem é uma empresa que foi fundada em 2000 com o objetivo exclusivo de produzir etanol e outros químicos por rota termoquímica utilizando lixo sólido municipal (MSW) como matéria-prima (ENERKEM, 2013; AEC, 2012).

A empresa possui um centro de pesquisas localizado na cidade de Edmonton (Alberta – Canadá) onde desenvolve tecnologias desde 2000. Sua planta piloto localizada em Sherbrooke (Quebec – Canadá), está em operação desde 2003 e já realizou testes por cerca de 4.500 horas. Produz gás de síntese, metanol, ácido acético, acetatos e etanol por rota termoquímica. A Universidade de Sherbrooke contribui para o desenvolvimento da tecnologia (LANE, 2013b; ENERKEM, 2013; SCHILL, 2012b; USDOE, 2012g).

A empresa possui uma unidade em escala demonstrativa, cujas características estão apresentadas na Tabela 5.41 a seguir:

Tabela 5.41. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Enerkem.

Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Westbury (Quebec - Canadá)
Capacidade	1,3 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW)
Fase do projeto	Em operação desde 2009.
Investimentos	Não divulgado.
Outras informações	- Produz gás de síntese desde 2009; - Produz metanol desde 2011; - Produz etanol desde 2012.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Enerkem (2013), AEC (2012), Bacovsky *et al.* (2013), Schill (2012b), USDOE (2012g).

A empresa possui projetos em andamento para a construção de 3 unidades em escala industrial, que estão descritos nas Tabelas 5.42, 5.43 e 5.44 a seguir:

Tabela 5.42. Dados do projeto da primeira planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Enerkem.

Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Industrial
Localização	Edmonton (Alberta - Canadá)
Capacidade	10 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW) (100 mil toneladas por ano)
Fase do projeto	Em construção desde 2010. Partida prevista para 2013.
Investimentos	Recebeu 23 milhões de dólares canadenses (CAD) da Alberta Innovates e da Alberta Energy

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Enerkem (2013), AEC (2012), Bacovsky *et al.* (2013), Lane (2013c; 2012a), Schill (2012b), USDOE (2012g).

Tabela 5.43. Dados do projeto da segunda planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Enerkem.

Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Industrial
Localização	Pontotoc (Mississippi - EUA)
Capacidade	10 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW) (189 mil toneladas por ano)
Fase do projeto	Projeto iniciado em 2011. Partida prevista para 2014.
Investimentos	- Financiamento de 50 milhões de dólares do USDOE; - Financiamento de 80 milhões de dólares do USDA.
Outras informações	Contrato de fornecimento de matéria-prima assinado com a Three Rivers Solid Waste Management Authority of Mississippi (TRSWMA).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Enerkem (2013), AEC (2012), Bacovsky *et al.* (2013), Lane (2012a), USDOE (2012g).

Para o desenvolvimento do projeto para a construção da terceira unidade comercial, a Enerkem formou uma "*joint-venture*" com a canadense Greenfield Ethanol Inc., que é a maior produtora e distribuidora de etanol do Canadá. Esta parceria formou uma nova empresa chamada Varennes Cellulosic Ethanol L.P. A planta será instalada integrada a outra já existente que pertence à Greenfield Ethanol e produz etanol de primeira geração. A tecnologia usada será a desenvolvida pela Enerkem (ENERKEM, 2013; AEC, 2012; LANE, 2013c; BEVILL, 2012d).

Tabela 5.44. Dados do projeto da terceira planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Enerkem.

Parceria	*Joint-venture* entre a Enerkem e a Greenfield Ethanol, formando a Varennes Cellulosic Ethanol
Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Industrial
Localização	Varennes (Quebec - Canadá)
Capacidade	10 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW)
Fase do projeto	Engenharia de projeto. Construção prevista para 2014.
Investimentos	- Subsídios de 18 milhões de dólares canadenses (CAD) do Québec Ministry of Agricultural Resources and Wildlife; - Financiamento de 9 milhões de dólares canadenses (CAD) Investissement Québec.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Enerkem (2013), AEC (2012), Bacovsky *et al.* (2013), Lane (2013c), Bevill (2012d).

Para os seus projetos, a Enerkem arrecadou 136 milhões de dólares da iniciativa privada de empresas como *Rho Ventures, Braemar Energy Ventures, Waste Management, Valero, BDR Capital, Cycle Capital, The Westly Group, Fondaction CSN* e *Quince Associates* (AEC, 2012).

Outros parceiros estratégicos incluem a *Waste Management* para o fornecimento de matéria-prima, e a *Valero* para realizar misturas de combustíveis (AEC, 2012).

5.1.17.2. Sobre a tecnologia

A produção de etanol 2G é realizada por rota termoquímica. O processo consiste basicamente em quatro etapas principais (ENERKEM, 2013; USDOE, 2012g):

- Preparo da biomassa: consiste na remoção de metais e na redução do tamanho das partículas;

- Gaseificação;

- Limpeza e remoção de indesejáveis do gás de síntese, como cinzas e dióxido de carbono;

- Síntese catalítica em duas etapas: conversão do gás de síntese a metanol, seguido de conversão de metanol a etanol.

A Figura 5.16 a seguir resume a tecnologia da Enerkem para a produção de químicos e biocombustíveis utilizando lixo sólido municipal (MSW) como matéria-prima:

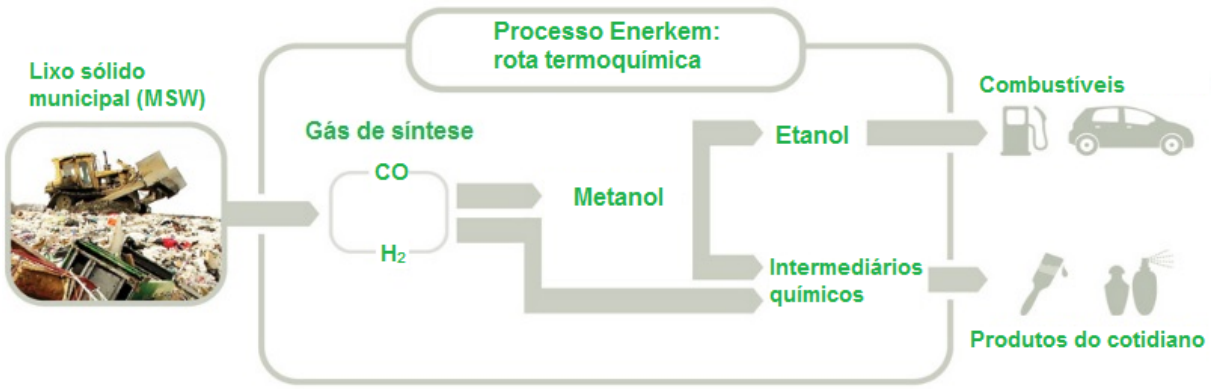

Figura 5.16. Esquemático do processo da Enerkem para a produção de etanol e outros químicos por rota termoquímica.

Fonte: Enerkem (2013).

Enerkem possui 5 patentes concedidas relativas a produção de etanol 2G por rota termoquímica.

5.1.18. Gulf Coast Energy (EUA)

5.1.18.1. A empresa e suas instalações

A Gulf Coast Energy, fundada em 2008, é uma empresa petrolífera e distribuidora de combustíveis como diesel, querosene de aviação, óleo combustível, gasolina, dentre outros. Produz etanol celulósico por rota termoquímica para misturar com a gasolina (GULF COAST ENERGY, 2013).

Possui sede em Houston (Texas) e uma planta em escala demonstrativa, em Livingston (Alabama), com capacidade para a produção de 300 mil galões de etanol 2G por ano. A planta está em operação desde 2008 (GULF COAST ENERGY, 2013; CHRISTIANSEN, 2008; SCHMIDT, 2008).

5.1.18.2. Sobre a tecnologia

As principais matérias-primas utilizadas são resíduos florestais. A produção do etanol é realizada por rota termoquímica, pela gaseificação de biomassa e conversão do gás de síntese em várias etapas catalíticas a etanol. Não foi divulgado muito sobre a tecnologia e não foram encontradas patentes (GULF COAST ENERGY, 2013; CHRISTIANSEN, 2008; SCHMIDT, 2008).

5.1.19. Woodland Biofuels (Canadá)

5.1.19.1. A empresa e suas instalações

A Woodland Biofuels é uma empresa que desenvolve tecnologias para a produção de etanol 2G e outros bioquímicos por rota termoquímica. Sua sede e centros de pesquisa ficam localizados em Mississauga (Ontário - Canadá) (WOODLAND BIOFUELS, 2013).

A empresa possui uma unidade em escala demonstrativa, citada na Tabela 5.45 a seguir:

Tabela 5.45. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Woodland Biofuels.

Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Sarnia (Ontário - Canadá)
Capacidade	195 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos florestais.
Fase do projeto	Em comissionamento desde outubro de 2012.
Investimentos	- Custo total: 12 milhões de dólares; - Subsídios de 4 milhões de dólares do Ontario Innovation Demonstration Fund; - Restante: investimentos privados.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Woodland Biofuels (2013), Sapp (2012d), Schill (2012h; 2010), Schill (2012i), PR Newswire (2011).

Woodland Biofuels pretende construir uma planta em escala comercial. Inicialmente, o planejamento da empresa previa a instalação adjacente a uma

indústria de papel e celulose (*Newton Falls Fine Paper Co.*) localizada em Newton Falls (Ohio - EUA). A capacidade estimada seria para a produção de 20 milhões de galões por ano de etanol. Não obstante, as melhores alternativas de localização e tipo de matéria-prima ainda estão sendo analisadas (WOODLAND BIOFUELS, 2013; SCHILL, 2012h; SCHILL, 2012i; SCHILL, 2010).

5.1.19.2. Sobre a tecnologia

O foco principal da empresa é na produção de etanol por rota termoquímica usando resíduos da exploração de madeira, pois é a matéria-prima mais abundante no Canadá. Entretanto, o processo foi desenvolvido com flexibilidade operacional para diversos tipos de biomassa (WOODLAND BIOFUELS, 2013).

O processo consiste na gaseificação da biomassa formando gás de síntese (H_2, CO, CO_2) e o calor gerado é aproveitado para a geração de vapor e energia. Após a separação do dióxido de carbono, o gás de síntese vai para uma seção onde ocorrem reações catalíticas em várias etapas, produzindo químicos intermediários antes do etanol. O produto gerado vai para a seção de separação, onde ocorre destilação, retificação e desidratação do etanol (WOODLAND BIOFUELS, 2013).

Woodland Biofuels possui 2 patentes concedidas relativas a produção de etanol 2G por rota termoquímica.

5.1.20. American Jianye Greentech (China)

5.1.20.1. A empresa e suas instalações

American Jianye Greentech é uma empresa chinesa que desenvolve, produz e distribui o etanol em seu país. Desenvolveu tecnologias para a produção de etanol por rota termoquímica, a partir de lixo sólido municipal (MSW) (JESSEN, 2011a; JESSEN 2011b).

A empresa possui um projeto para a produção de etanol em escala industrial, descrito na Tabela 5.46 a seguir:

Tabela 5.46. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da American Jianye Greentech.

Tipo de rota	Termoquímica
Escala	Industrial
Localização	Harbin (Heilongjiang - China)
Capacidade	33,5 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Lixo sólido municipal (MSW)
Fase do projeto	Em construção desde 2011. Partida era prevista em prazo de 18 meses (atraso).
Investimentos	Não divulgado.
Outras informações	Parte da produção de etanol será misturada ao diesel importado da Malásia e da Indonésia na proporção de 40% (v/v).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Jessen (2011a; 2011b; 2010c), Biofuels Digest Admin (2011b).

Não foram divulgados detalhes sobre a tecnologia e não foram encontradas patentes.

5.1.21. COFCO/Sinopec (China)

5.1.21.1. As empresas e suas instalações

A COFCO (*China National Cereals, Oils, & Foodstuffs Corporation*), com sede em Pequim, é a maior produtora de alimentos e etanol da China. Em 2009, a empresa produzia 275 mil galões de etanol por ano, o equivalente à metade da produção do país (COFCO, 2013; HOCHARD, 2009). Em 2010, assinou uma parceria para a realização de projetos para plantas de etanol 2G por rota bioquímica com a Novozymes e a Sinopec (*China Petroleum & Chemical Corporation*), que é a terceira maior empresa de refino de petróleo da China (SINOPEC, 2013; GEIVER, 2010a). Sinopec possui mais de 30 mil postos de combustível e ficará responsável pela distribuição do etanol (CHRISTIANSEN, 2009).

A empresa possui uma planta piloto que está sendo ampliada para a produção em escala industrial, como descrito na Tabela 5.47 a seguir:

Tabela 5.47. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da COFCO/Sinopec.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Zhaodong (Heilongjiang - China)
Capacidade	26 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Partida prevista para 2013 com metade da capacidade. Partida prevista para 2014 com capacidade total.
Investimentos	Não divulgado.
Outras informações	Operou desde 2007 com capacidade para a produção de 25 mil galões por ano de etanol 2G (escala piloto).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Lane (2013a), Lane (2012a), Biofuels Digest Admin (2011c).

5.1.21.2. Sobre a tecnologia

A tecnologia desenvolvida para a produção de etanol 2G por rota bioquímica é adaptável a vários tipos de biomassa. Entretanto, as principais matérias-primas são os resíduos da colheita de milho (COFCO, 2011a).

A Tabela 5.48 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da COFCO/Sinopec:

Tabela 5.48. Tecnologia da COFCO/Sinopec para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído.
Outras informações	Requer etapas de destoxificação.
Enzimas	Produção *in situ* pelo fungo filamentoso *Trichoderma reesei.*
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)
Número de patentes no tema (concedidas)	12

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Ren *et al.* (2010; 2009; 2008), Huang *et al.* (2010), Han *et al.* (2009).

5.1.22. Praj Industries (Índia)

5.1.22.1. As empresas e suas instalações

A Praj Industries, fundada em 2004, é uma grande empresa multinacional indiana, licenciadora de tecnologia. Suas atividades incluem produção de biocombustíveis como o etanol e o butanol, indústria cervejeira, estações de tratamento de águas residuais industriais, além de fornecer equipamentos e serviços para as indústrias de petróleo e gás natural, farmacêutica, de biotecnologia de alimentos e bebidas, de produtos químicos, de energia, dentre outras. Já realizou mais de quinhentos projetos em mais de cinquenta países, em cinco continentes (PRAJ INDUSTRIES LIMITED, 2013a).

A empresa tem muita experiência na produção de etanol 1G, pois sua tecnologia foi utilizada em mais de quarenta plantas ao redor do mundo utilizando diversos tipos de matérias-primas, aproveitando o potencial de cada região. Matérias-primas utilizadas são: melaço de cana-de-açúcar, caldo de cana-de-açúcar, beterraba, sorgo, milho, trigo, arroz, mandioca. Praj construiu cerca de 70% das usinas de etanol na Índia (PRAJ INDUSTRIES LIMITED, 2013a; PRAJ INDUSTRIES LIMITED, 2013b; PRAJ INDUSTRIES LIMITED, 2013c; DOLAN, 2011).

Sua sede, seus centros de pesquisa (12 laboratórios) e sua planta piloto ficam localizados na cidade de Pune (Maharashtra – Índia). Possui vários escritórios espalhados por todo o mundo (BIOMASS MAGAZINE, 2013; PRAJ INDUSTRIES LIMITED, 2013a).

Sua planta piloto desenvolve tecnologias para a produção de etanol 2G por rota bioquímica a partir de diversos tipos de matéria-prima como resíduos da colheita de milho, bagaço de cana-de-açúcar, palhas, resíduos florestais e gramíneas (ETHANOL PRODUCER MAGAZINE, 2009).

5.1.22.2. Praj e Qteros: A parceria que quase deu certo

Em 2011, Praj e Qteros começaram a desenvolver tecnologia conjuntamente para fins de licenciamento para clientes da Praj que já produzem etanol 1G. A concepção tecnológica seria o Bioprocesso Consolidado (CBP) desenvolvido pela

Qteros, adaptado aos bioprocessos otimizados da Praj, que possui ampla experiência no setor (BEVILL, 2011d; BEVILL, 2011e; DOLAN, 2011; PRAJ INDUSTRIES LIMITED, 2011). A parceria seria excelente para a Qteros, que era uma empresa nova e ganharia os clientes da Praj que tem décadas de tradição no licenciamento e construção de usinas de etanol 1G. Também seria ótimo para a Praj, que até então havia desenvolvido a tecnologia de Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF), sendo que a Qteros já havia comprovado técnica e economicamente, em seus laboratórios e planta piloto, a viabilidade do seu Bioprocesso Consolidado (CBP), o que a Praj considerou mais vantajoso.

O micro-organismo geneticamente modificado patenteado pela Qteros para o Bioprocesso Consolidado (CBP) é a bactéria *Clostridium phytofermentans* (LATOUF e GRAY, 2009; DOLAN, 2011).

Apesar de o acordo ser promissor, houve uma crise financeira na Qteros que culminou em sua falência. Suas instalações e equipamentos foram leiloados (FREEMAN, 2012; VOEGELE, 2012b; WIKIPEDIA, 2012b; ALSPACH; 2011; BEVILL, 2011f).

Logo após Qteros fechar as portas, a Praj Industries anunciou que concluiu um projeto de engenharia de uma planta em escala demonstrativa, com capacidade para a produção de 2,64 milhões de galões por ano de etanol 2G. Praj Industries assinou um memorando de entendimento com um de seus clientes para estabelecer a localização (não divulgada) adjacente e integrada a uma planta de etanol 1G. A empresa agora busca recursos de investidores privados para o projeto, que já está em construção. O custo total do projeto está estimado entre 25 e 30 milhões de dólares (DION GLOBAL, 2012; GREEN CAR CONGRESS, 2012; SAPP, 2012e; SINGH, 2012; VOEGELE, 2012c).

5.1.22.3. Sobre a tecnologia

Praj utilizará sua tecnologia em detrimento da tecnologia Qteros. A tecnologia, protegida pela patente número US20110129889, é adaptável ao tipo de matéria-prima desejada pelo cliente.

A Tabela 5.49 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Praj Industries:

Tabela 5.49. Tecnologia da Praj Industries para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Diversas
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido oxálico diluído.
Outras informações	Requer etapas de destoxificação.
Enzimas	Novozymes.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)
Número de patentes no tema (concedidas)	1

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Inamdar *et al.*(2009), Singh (2012).

A Figura 5.17 a seguir mostra o diagrama de blocos do processo:

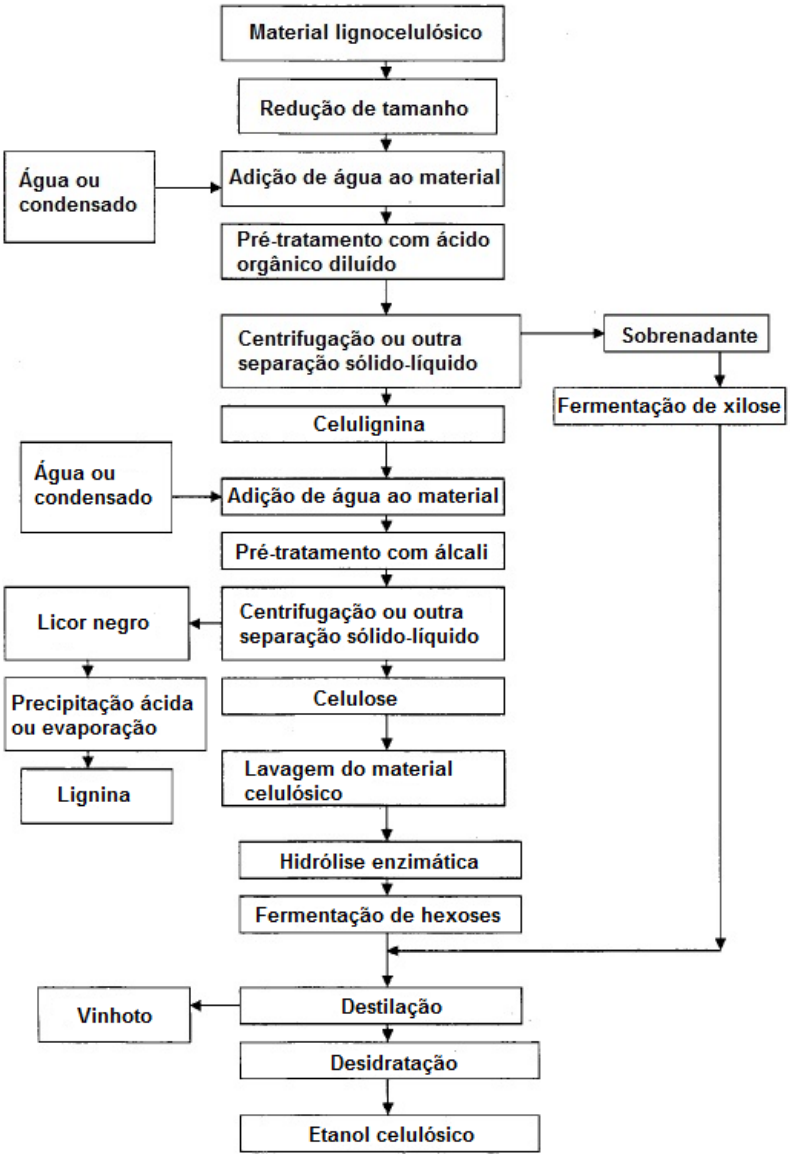

Figura 5.17. Diagrama de blocos do processo SSF da Praj Industries para produção de etanol 2G.

Fonte: Inamdar *et al.*(2009).

5.1.23. Abengoa Bioenergia (Espanha)

5.1.23.1. A empresa e suas instalações

A Abengoa Bioenergia, empresa de biotecnologia com sede em Sevilla (Espanha), é a maior produtora de álcool da Europa e a quinta maior nos Estados Unidos. Além do etanol 1G e 2G produz biodiesel de soja e de palma, açúcar, ração animal e energia. Possui 16 plantas em operação para a produção de etanol de 1G usando como matérias-primas o trigo, a cevada, o sorgo e a cana-de-açúcar em países como Espanha, Holanda, Estados Unidos e Brasil, com capacidade total de produção de 374 milhões de galões por ano. Abengoa Bioenergia é uma empresa subsidiária da Abengoa, uma das maiores empresas de energia renovável do mundo com grandes projetos com energias eólica e solar, além de respectiva propriedade intelectual (ABENGOA BIOENERGIA, 2013; SCHILL, 2012a).

A empresa possui centros de pesquisa em Babilafuente e em Sevilla (Espanha) incluindo laboratórios de bioquímica e de biologia molecular, além de laboratório com plantas em escala de bancada na Universidade de Sevilla. Nestas instalações, a Abengoa desenvolveu sua própria tecnologia para a produção de etanol 2G por rota bioquímica (ABENGOA BIOENERGIA, 2013; ICIS, 2007).

Em seus centros de pesquisa, a empresa tem estudado o desenvolvimento tanto da rota bioquímica quanto da rota termoquímica. Na rota termoquímica, estuda-se a gaseificação da biomassa e o desenvolvimento de catalisadores para a produção de etanol a partir de gás de síntese. O Departamento Americano de Energia (USDOE) está subsidiando o desenvolvimento desses catalisadores (FOCUS ON CATALYSTS, 2005). O objetivo é desenvolver tecnologia para a futura construção de uma biorrefinaria com as duas rotas integradas. Com o desenvolvimento das duas rotas, a empresa pretende atuar na produção de bioquímicos, diversificando consideravelmente seus produtos (ABENGOA BIOENERGIA, 2013).

A Abengoa Bioenergia possui uma planta piloto para o desenvolvimento da rota bioquímica, citada na Tabela 5.50 a seguir:

Tabela 5.50. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Abengoa Bioenergia.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	York (Nebraska - EUA)
Capacidade	20 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Palha de trigo.
Fase do projeto	Em operação desde setembro de 2007.
Investimentos	Subsídios de 97 milhões de dólares USDOE.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Abengoa Bioenergia (2013), AEC (2012), ICIS (2007)

Para dar suporte ao escalonamento de seus processos, a empresa possui uma unidade em escala demonstrativa em operação desde 2009, descrita a seguir:

Tabela 5.51. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Abengoa.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Babilafuente (Salamanca - Espanha)
Capacidade	1,3 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Palha de trigo.
Fase do projeto	Em operação desde setembro de 2009.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Abengoa Bioenergia (2013), AEC (2012)

Recentemente, a empresa iniciou a construção de sua primeira unidade em escala industrial, citada na Tabela 5.52 a seguir:

Tabela 5.52. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Abengoa Bioenergia.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Hugoton (Kansas - EUA)
Capacidade	25 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Palha de trigo ou resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Em construção. Partida prevista para dezembro de 2013.
Investimentos	Empréstimo de 133 milhões de dólares do USDOE.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Lane (2013a), RFA (2013), AEC (2012), Jessen (2012d), Schill (2012a; 2012b), USDOE (2012h).

Para a planta de Hugoton (Kansas – EUA), a empresa começou em 2010 a estabelecer contratos de fornecimento de matéria-prima. Em 2012 os valores firmados foram estimados em 17 milhões de dólares que movimentarão a economia local (AEC, 2012).

Em 2012, Abengoa Bioenergia anunciou que instalará futuramente uma unidade em escala industrial no Brasil para a produção integrada de etanol de segunda geração usando bagaço e palha de cana-de-açúcar, já que possui três unidades em operação produzindo etanol 1G no país (ABENGOA BIOENERGIA, 2013).

5.1.23.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.53 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Abengoa Bioenergia:

Tabela 5.53. Tecnologia da Abengoa Bioenergia para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Palha de trigo. Realiza testes com resíduos da colheita de milho e bagaço de cana-de-açúcar.
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído: 1ªetapa: impregnação da biomassa com solução de ácido sulfúrico diluído; 2ªetapa: adição de água e vapor a altas temperaturas.
Enzimas	Licenciou tecnologia Dyadic. Utilização de micro-organismo recombinante para produção de preparados enzimáticos ótimos.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)
Número de patentes no tema (concedidas)	3

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Abengoa Bioenergia (2013), Nguyen (2011; 2009), Ahmed *et al.* (2010), Ethanol Producer Magazine Staff (2012b).

A Figura 5.18 a seguir mostra o diagrama de blocos da tecnologia desenvolvida pela Abengoa Bioenergia para a produção do etanol 2G por rota bioquímica:

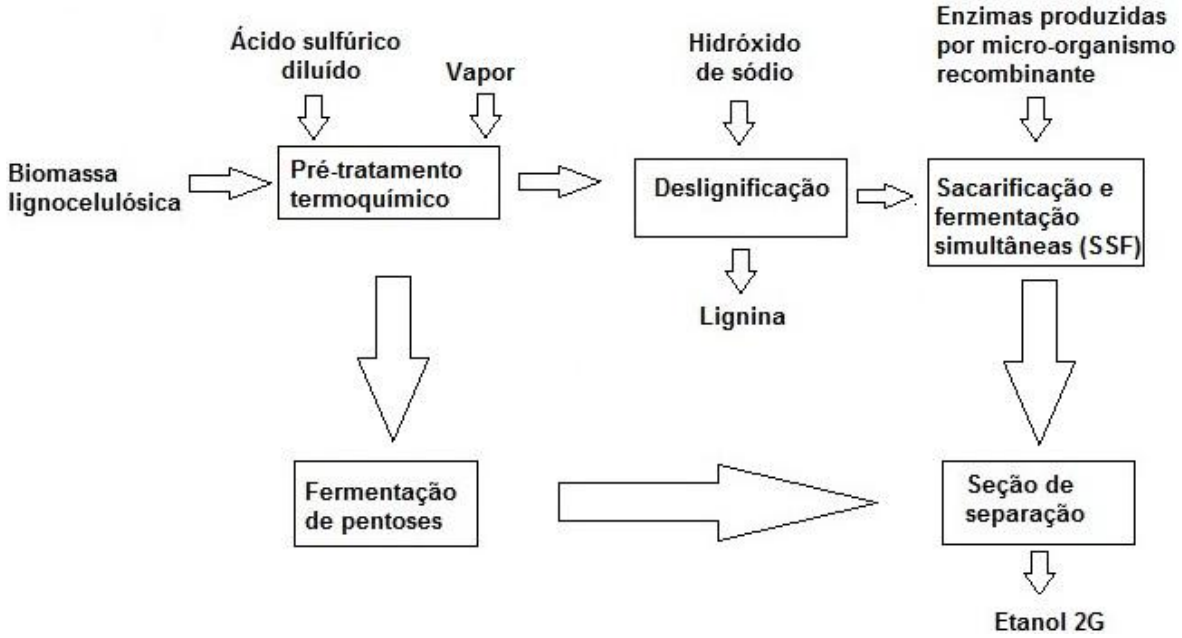

Figura 5.18. Diagrama de blocos do processo da Abengoa Bioenergia para a produção de etanol 2G. Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Abengoa Bioenergia (2013), Nguyen (2011; 2009), Ahmed *et al.* (2010).

5.1.24. Procethol 2G/Projeto Futurol (França)

5.1.24.1. A empresa e suas instalações

A Procethol 2G foi criada como um consórcio entre 11 grupos de investidores interessados em desenvolver tecnologia para o etanol de segunda geração: laboratórios de pesquisa e desenvolvimento (*ARD, IFP New Energy, Inra, Lesaffre*), indústrias (*Siclaé, Office National des Forêts, Tereos, Total*) e financiadores (*Crédit Agricole du Nord Est, CGB, Unigrains*) (BACOVSKY *et al.*, 2013; FUTUROL, 2013).

Procethol 2G realiza testes com diversos tipos de matérias-primas no chamado “Projeto Futurol”, para o aproveitamento de tendências regionais. Há uma planta piloto em operação, e o escalonamento do processo prevê chegar à escala demonstrativa em 2015 e à escala industrial em 2016 (BACOVSKY *et al.*, 2013; FUTUROL, 2013).

Há uma planta piloto realizando testes para auxiliar no escalonamento e desenvolvimento do projeto de uma unidade em escala demonstrativa. As Tabelas 5.54 e 5.55 a seguir descrevem a planta piloto e o projeto da planta em escala demonstrativa, respectivamente:

Tabela 5.54. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Procethol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Pomacle (França)
Capacidade	60 mil galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Diversas.
Fase do projeto	Em operação desde 11 de outubro de 2011.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Futurol (2013).

Tabela 5.55. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Procethol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Pomacle (França)
Capacidade	1,2 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Diversas.
Fase do projeto	Partida prevista para 2015.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Futurol (2013).

O "Projeto Futurol" requer investimentos de 76,4 milhões de euros. Já recebeu subsídios de 29,9 milhões de euros do OSEO (agência francesa que promove inovações na indústria) (BACOVSKY *et al.*, 2013).

5.1.24.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.56 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Procethol 2G:

Tabela 5.56. Tecnologia da Procethol 2G para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Diversas
Tipo de pré-tratamento	Não divulgado
Enzimas	Produção de enzimas *in situ.*
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses por micro-organismos geneticamente modificados.
Número de patentes	0

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013).

A Figura 5.19 a seguir mostra o diagrama de blocos do processo de produção de etanol 2G por rota bioquímica da Procethol 2G:

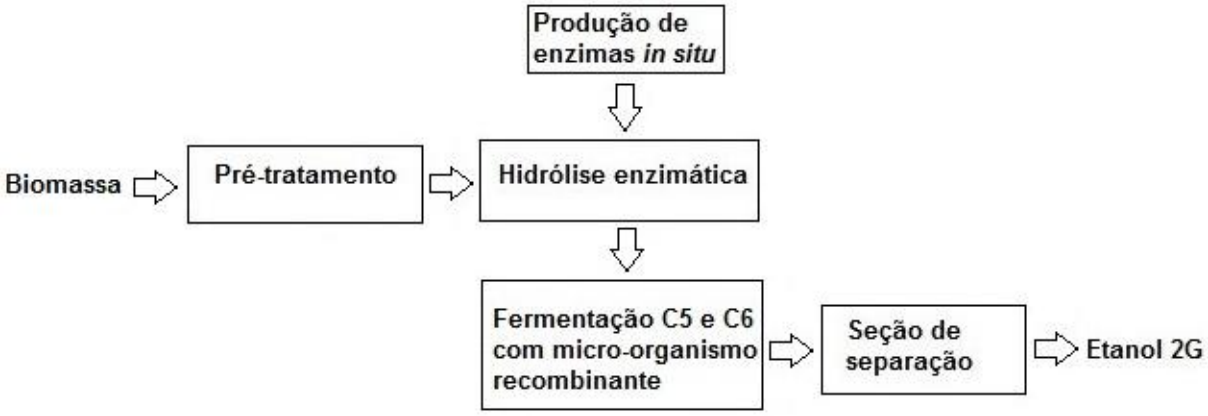

Figura 5.19. Diagrama de blocos do processo da Procethol 2G para a produção de etanol 2G.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013).

5.1.25. Clariant (Suíça)

5.1.25.1. A empresa e suas instalações

A Clariant é uma das maiores empresas de especialidades químicas do mundo. A companhia propõe soluções inovadoras e sustentáveis para clientes de diversos tipos indústrias. Através de grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento, um dos grandes objetivos é atender tendências atuais, como eficiência energética, utilização de matérias-primas renováveis, utilização racional de recursos naturais finitos e projetos de indústrias sem emissão de efluentes (CLARIANT, 2013a; BACOVSKY *et al.*, 2013; AEC, 2012).

O Grupo Clariant comprou em 2011 a empresa alemã Süd-Chemie, uma das principais concorrentes. Dentre as áreas de atuação de ambas as empresas estão produtos químicos, petroquímicos, refinarias de petróleo, energia, produção de hidrogênio, desenvolvimento de materiais e de biocombustíveis (CLARIANT, 2013a; EUROPEAN BIOFUELS TECHNOLOGY PLATFORM, 2013; AEC, 2012; SÜD-CHEMIE, 2011).

A tecnologia "*Sunliquid*", adotada pela Clariant em seus processos, foi desenvolvida pela Süd-Chemie desde 2006 para a produção de etanol 2G e é testada desde 2009 em uma planta piloto. Esta unidade também dá suporte ao

desenvolvimento e ao escalonamento de processos para a produção de açúcares e outros bioquímicos (CLARIANT, 2013a; AEC, 2012; SÜD-CHEMIE, 2011).

A Tabela 5.57 a seguir apresenta informações sobre a unidade piloto:

Tabela 5.57. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Clariant.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Munique (Baviera - Alemanha)
Capacidade	Processamento de 2 toneladas de biomassa por ano.
Matéria-prima	Palha de trigo. Outras.
Fase do projeto	Em operação desde 2009.
Investimentos	Não divulgado.
Outras informações	Realiza testes para a produção de etanol 2G, açúcares e outros bioquímicos.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Clariant (2013b), AEC (2012), Süd-Chemie (2011).

Na mesma época da aquisição da Süd-Chemie pelo Grupo Clariant em 2011, começou a construção de uma unidade em escala demonstrativa, citada na Tabela 5.58 a seguir:

Tabela 5.58. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Clariant.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Straubing (Baviera - Alemanha)
Capacidade	330 mil galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Palha de trigo. Outras.
Fase do projeto	Em operação desde julho de 2012.
Investimentos	- Custo total: 28 milhões de euros; - Subsídios de 5 milhões de euros do Governo do Estado da Baviera; - Subsídios de 5 milhões de euros do Ministério Alemão de Educação e Pesquisa.
Outras informações	Realiza testes para a produção de etanol 2G, açúcares e outros bioquímicos.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Clariant (2013b), European Biofuels Technology Platform (2013), AEC (2012), Süd-Chemie (2011).

A empresa está desenvolvendo e melhorando seus processos em escala demonstrativa, pois pretende construir uma planta em escala industrial nos próximos anos. Como desenvolveu tecnologia para diversos tipos de matérias-primas, a empresa está realizando um estudo de viabilidade técnico e econômico (EVTE) para avaliar o melhor país para a instalação de sua futura unidade comercial. Questões importantes são: mercado consumidor, infraestrutura e logística, suprimento de matérias-primas, facilidade de obtenção de financiamentos, incentivos fiscais e governamentais, dentre outros. Os locais analisados são: Estados Unidos, União Europeia, Brasil e Canadá. A planta terá o mesmo perfil das demais unidades da empresa e capacidade estimada entre 18 e 60 milhões de galões de etanol por ano. O cronograma da empresa prevê construção em 2014 e partida em 2015 (AEC, 2012).

Para a construção da unidade industrial, também estão sendo avaliados possíveis recursos financeiros dos governos e da iniciativa privada (AEC, 2012).

5.1.25.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.59 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Clariant:

Tabela 5.59. Tecnologia da Clariant (Süd-Chemie) para a produção de etanol 2G.

Nome da tecnologia	*Sun-liquid*
Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Palha de trigo. Outras.
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento térmico (não especificado).
Enzimas	Produção de enzimas *in situ.*
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses por micro-organismos geneticamente modificados.
Número de patentes no tema (concedidas).	3

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Clariant (2013c), European Biofuels Technology Platform (2013), Focus on Catalysts (2011a), Süd-Chemie (2011).

A Figura 5.20 a seguir mostra o diagrama de blocos do processo de produção de etanol 2G por rota bioquímica da Clariant:

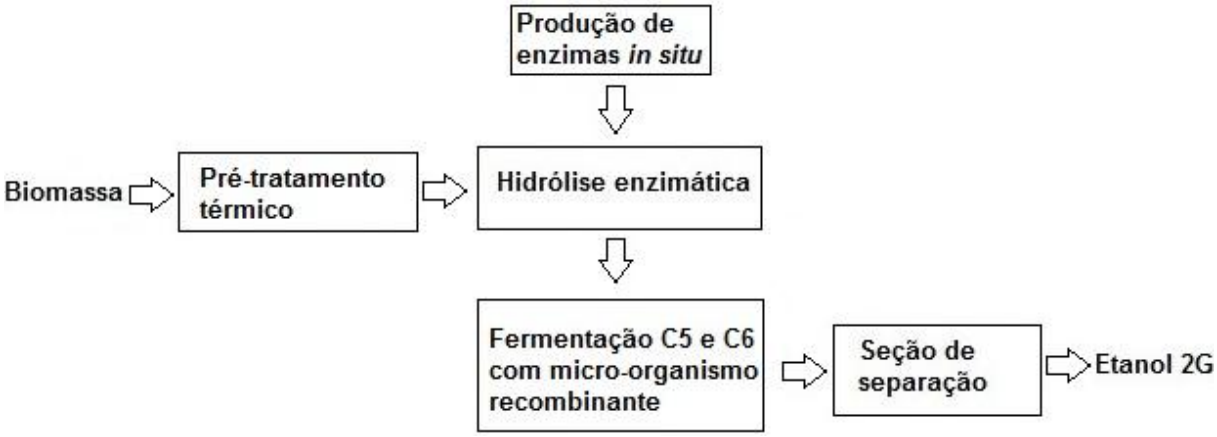

Figura 5.20. Diagrama de blocos do processo da Clariant para a produção de etanol 2G.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Clariant (2013c), European Biofuels Technology Platform (2013).

5.1.26. TMO Renewables (Inglaterra)

5.1.26.1. A empresa e suas instalações

A TMO é uma empresa britânica especializada na conversão de resíduos em produtos de maior valor agregado. Realiza estudos com engenharia metabólica e biologia molecular para produção e licenciamento do etanol 2G, além de desenvolver processos para produzir outros combustíveis e bioquímicos (TMO, 2013; VOEGELE, 2012d).

Possui sede, centros de pesquisa e uma planta em escala demonstrativa em Guildford (Surrey – Inglaterra), descrita na Tabela 5.60 a seguir:

Tabela 5.60. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da TMO na Inglaterra.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Guildford (Surrey - Inglaterra)
Capacidade	Não informada.
Matérias-primas	Diversas.
Fase do projeto	Em operação desde junho de 2008.
Investimentos	Custo total: 7,8 milhões de euros.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de TMO (2013), Voegele (2012d).

A empresa estabeleceu acordos na China para a futura instalação de plantas em escala industrial:

Tabela 5.61. Acordos firmados pela TMO para a futura instalação de plantas em escala industrial na China.

Em 2012: Assinou contratos de concessão de matéria-prima com o Governo de Heilongjiang (China).
Matéria-prima: talo de mandioca.
Firmou parceria com as empresas COFCO e CNOOC New Energy Investment Co.
Está realizando testes com as empresas parcerias, usando a matéria-prima selecionada.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de TMO (2013), Voegele (2012d).

Em agosto de 2012, o primeiro ministro da Letônia, Valdis Dombrovskis, visitou as instalações da TMO na Inglaterra. Desde então, TMO está desenvolvendo projeto para a instalação de uma unidade em escala demonstrativa na Letônia (VOEGELE, 2012d; VOEGELE, 2012e).

No Brasil, a TMO Renewables assinou contrato de fornecimento de matéria-prima por 25 anos com a Usina Santa Maria Cerquilho (associada à Copersucar), para a instalação de uma unidade em escala demonstrativa no país (VOEGELE, 2012e).

As Tabelas 5.62 e 5.63 a seguir apresentam dados dos projetos das unidades em escala demonstrativa na Letônia e no Brasil, respectivamente:

Tabela 5.62. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da TMO na Letônia.

Empresa parceira	Greenworld Fuels Ltd. (Inglaterra)
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Riga (Letônia)
Capacidade	Não informada.
Matérias-primas	Lixo sólido municipal (MSW).
Fase do projeto	Projeto conceitual.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Voegele (2012d; 2012e).

Tabela 5.63. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da TMO no Brasil.

Empresa parceira	Usina Santa Maria Cerquilho (associada à Copersucar).
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Cerquilho (São Paulo - Brasil)
Capacidade	2,64 milhões de galões por ano de etanol 2G.
Matérias-primas	Bagaço de cana-de-açúcar.
Fase do projeto	Projeto conceitual.
Investimentos	Não divulgado.
Outras informações	- Acordo prevê fornecimento de 400 mil toneladas de bagaço por ano; - Unidade será instalada adjacente à Usina Santa Maria Cerquilho; - Objetivo: demonstrar e oferecer tecnologia para produtores brasileiros de etanol, para fins de licenciamento.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Voegele (2012e).

5.1.26.2. Sobre a tecnologia

O processo consiste em rota bioquímica. Para a realização do processo fermentativo foi desenvolvida a bactéria termófila *Geobacillus thermoglucosidasius* geneticamente modificada que é capaz de converter pentoses e hexoses a etanol, simultaneamente e no mesmo biorreator, em temperaturas elevadas (entre 55 e 65°C). O privilégio pelo desenvolvimento deste micro-organismo é protegido por 5 patentes (TMO, 2013).

A Tabela 5.64 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da TMO:

Tabela 5.64. Tecnologia da TMO Renewables para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Diversas.
Tipo de pré-tratamento	Explosão com vapor.
Enzimas	Não divulgado.
Concepção tecnológica	Hidrólise enzimática ocorre separadamente à co-fermentação de pentoses e hexoses por micro-organismos geneticamente modificados.
Número de patentes no tema (concedidas).	5

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de TMO (2013), Atkinson *et al.* (2008, 2007, 2006, 2005a, 2005b, 2005c).

A Figura 5.21 a seguir mostra o diagrama de blocos do processo de produção de etanol 2G por rota bioquímica da TMO Renewables:

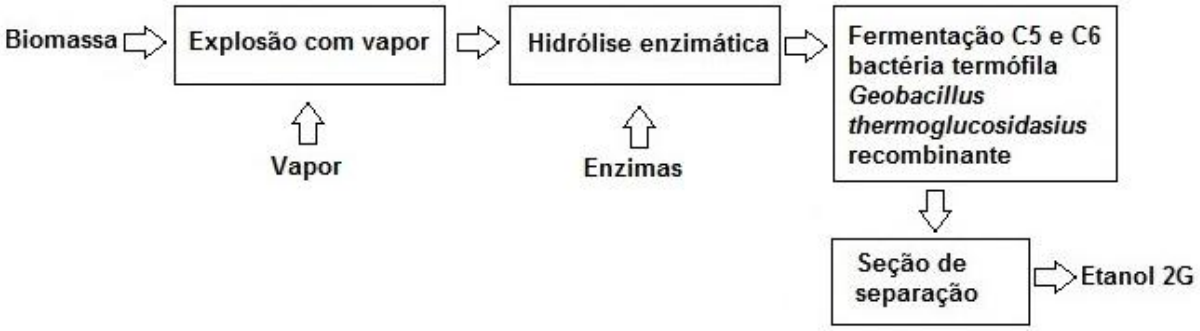

Figura 5.21. Diagrama de blocos do processo da TMO Renewables para a produção de etanol 2G. Fonte: Elaboração própria a partir de dados de TMO (2013), Atkinson *et al.* (2008, 2007, 2006, 2005a, 2005b, 2005c).

5.1.27. Beta Renewables (Itália)

5.1.27.1. A empresa e suas instalações

A Beta Renewables é uma empresa formada em 2011 por uma *joint venture* entre as empresas Chemtex e TPG (AEC, 2012).

A Chemtex é uma empresa de engenharia italiana e de capital privado subsidiária do Grupo Mossi & Ghisolfi (M&G), que possui mais de 60 anos de tradição no desenvolvimento de processos e instalação de plantas pelo mundo. Investiu mais de 200 milhões de dólares no desenvolvimento de uma tecnologia para a produção de etanol de segunda geração conhecida comercialmente como "*Proesa*" (GRUPO MOSSI & GHISOLFI, 2011; GRAALBIO, 2013; AEC, 2012; SCHILL, 2012a).

A TPG Capital (antiga *Texas Pacific Group*), fundada em 1992, é uma das maiores empresas de investimento do mundo. Atua como uma grande financeira do meio corporativo, especializada em capital de crescimento, capital de risco, dentre outros tipos de investimento (TPG, 2013).

Após muitos anos de pesquisa e desenvolvimento nas escalas de bancada e piloto, a Chemtex construiu uma planta em escala demonstrativa, citada na Tabela 5.65 a seguir:

Tabela 5.65. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Chemtex.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Rivalta (Itália)
Capacidade	Processamento de 1 tonelada de biomassa por dia.
Matéria-prima	Palha de trigo (principal).
Fase do projeto	Em operação desde 2009.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012).

Desde a sua criação em 2011, a Beta Renewables continua o desenvolvimento dos processos e foi criada com o objetivo de divulgar e licenciar tecnologia para rápida absorção pela indústria mundial (GRUPO MOSSI & GHISOLFI, 2011; GRAALBIO, 2013). A participação da TPG é fundamental, pois investiu mais 150 milhões de dólares para esta finalidade (AEC, 2012).

Beta Renewables possui uma unidade em escala industrial que entrou em operação no primeiro semestre de 2013, citada na Tabela 5.66 a seguir:

Tabela 5.66. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Beta Renewables na Itália.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Crescentino (Itália)
Capacidade	13 milhões de galões por ano de etanol 2G.
Matéria-prima	Palha de trigo (principal).
Fase do projeto	Em operação.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Scaramuzzo (2013), Pescarolo (2013), Lane (2013a), Schill (2013a), AEC (2012), Beta Renewables (2012a).

A estratégia comercial da Beta Renewables prevê a instalação de unidades fabris em países com grande mercado consumidor de etanol. Neste contexto, a empresa está desenvolvendo um projeto para a construção de uma unidade em escala comercial nos Estados Unidos, como descrito na Tabela 5.67 a seguir:

Tabela 5.67. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Beta Renewables nos Estados Unidos.

Nome do projeto	"Projeto Alpha"
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Sampson County (Carolina do Norte - EUA)
Capacidade	20 milhões de galões por ano de etanol 2G.
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho (principal).
Fase do projeto	Partida prevista para 2014.
Investimentos	- Garantia de financiamento de 99 milhões de dólares do USDA; - Subsídio de 3,9 milhões de dólares do Programa de Assistência à Colheita de Biomassa (BCAP) para garantir matéria-prima.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Schill (2012a).

O processo de divulgação durante a construção da planta de Crescentino (Itália) foi essencial para que a tecnologia fosse licenciada para outras empresas pelo mundo.

A Tabela 5.68 a seguir apresenta os acordos firmados:

Tabela 5.68. Empresas que licenciaram a tecnologia "*Proesa*" da Beta Renewables.

Etanol 2G	Bioquímicos
GranBio (Brasil)	Genomatica (diversos)
Colbiocel (Colômbia)	Gevo (isobutanol)
-	Amyris (biocombustíveis e bioquímicos)
-	Codexis (álcoois para detergentes)

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Brinded (2013), Schill (2013a), AEC (2012), Beta Renewables (2012b).

A GranBio está construindo uma planta em escala industrial, que será descrita na próxima seção.

Já no caso da Colbiocel, na época do acordo muito foi divulgado sobre a construção de uma planta em escala industrial em Chitaraque (Colômbia). O projeto teria aporte financeiro de um consórcio de empresas colombianas formado por Inar Ltda, Equitec S.A., G&B; e o biocombustível seria vendido para a empresa petrolífera colombiana Ecopetrol (COLBIOCEL, 2013; BETA RENEWABLES, 2012b; CHEMTEX, 2011; LOZOWSKI, 2011; YANEVA, 2011).

Entretanto, o *site* da empresa não divulga a produção de etanol 2G e não há nenhuma notícia recente (desde 2011) relacionada ao desenvolvimento de qualquer projeto, o que sugere que este projeto pode ter sido abandonado. O projeto da Colbiocel não é considerado pela Agência Internacional de Energia (IEA) (BACOVSKY *et al.*, 2013).

5.1.27.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.69 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Beta Renewables:

Tabela 5.69. Tecnologia da Beta Renewables para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Palha de trigo (principal).
Tipo de pré-tratamento	Explosão com vapor.
Enzimas	Novozymes.
Concepção tecnológica	- Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF); - Fermentação ocorre com leveduras recombinantes fornecidas pela Royal-DSM.
Número de patentes no tema (concedidas).	9

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Chemtex (2012), Graalbio (2013), Bevill (2012e).

A Figura 5.22 a seguir mostra o diagrama de blocos da tecnologia "*Proesa*" (desenvolvida pela Chemtex) do etanol 2G por rota bioquímica:

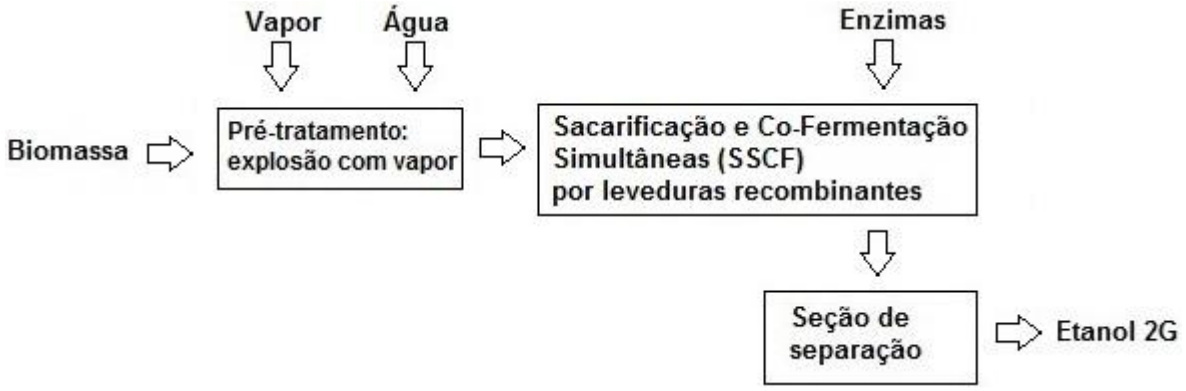

Figura 5.22. Diagrama de blocos da tecnologia "*Proesa*" (desenvolvida pela Chemtex) para a produção de etanol 2G.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Beta Renewables (2013) e Graalbio (2013).

5.1.28. GranBio (Brasil)

A GranBio (antiga GraalBio), fundada no Brasil em junho de 2011, tem como objetivo principal o aproveitamento do potencial da biomassa celulósica brasileira para a produção de biocombustíveis e bioquímicos (GRANBIO, 2013; GRAALBIO, 2013; BATISTA, 2013). A empresa comprou tecnologias para produzir etanol 2G em larga escala, mas intensificará pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias, apostando que os bioquímicos serão em médio prazo mais competitivos que as alternativas de fonte fóssil (GRAALBIO, 2012).

Em 2013, a empresa inaugurou um centro de pesquisas de biologia sintética no campus da Unicamp. Há um projeto em andamento para a instalação de uma planta piloto para o desenvolvimento de micro-organismos geneticamente modificados e de processos para a produção de biocombustíveis e bioquímicos no mesmo local. A planta piloto utilizará tecnologia "*Proesa*" como base (licenciada pela Beta Renewables) e será construída com 3 rotas independentes: uma para o desenvolvimento da tecnologia de produção de etanol 2G e duas rotas para o desenvolvimento da produção de bioquímicos (GRANBIO, 2013; GRAALBIO, 2012).

A GranBio também possui uma Estação Agrícola Experimental, em Alagoas, para desenvolvimento de novas variedades de cana com baixo teor de açúcares, alto teor de celulose e elevada produção por hectare (cana-energia) (GRANBIO, 2013; GRAALBIO, 2012).

A Tabela 5.70 a seguir apresenta as principais características da cana energia:

Tabela 5.70. Principais características da cana energia desenvolvida pela GranBio.

200% mais produtiva do que a cana normal
50% do teor de açúcar da cana normal
Produz 4 vezes mais biomassa.
Vida útil é 3 vezes maior.
Pode ser colhida em qualquer época do ano.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de GranBio (2013).

Principal aposta do BNDES para projetos de etanol de segunda geração, a GranBio anunciou que investirá 4 bilhões de reais até 2020 na construção de

unidades comerciais para a produção de etanol 2G, produção de bioquímicos e biorrefinarias flexíveis (produção de ambos). O BNDESPar vai aportar 600 milhões de reais por uma fatia de 15% da empresa (LANE, 2013a; SCARAMUZZO, 2013; BNDES, 2012a; SAPP, 2012f).

Com tecnologia "*Proesa*", licenciada pela Beta Renewables, será implantada a primeira planta de etanol de segunda geração em escala comercial no Brasil, como apresentado na Tabela 5.71 a seguir:

Tabela 5.71. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da GranBio.

Tecnologia	"*Proesa*" (licenciada pela Beta Renewables).
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	São Miguel dos Campos (Alagoas - Brasil)
Capacidade	22 milhões de galões por ano de etanol 2G.
Matéria-prima	Palha e bagaço de cana-de-açúcar. (65 mil toneladas métricas por ano)
Fase do projeto	Em construção desde 2012. Partida prevista para início de 2014.
Investimentos	- Investimento total: 300 milhões de reais; - Projeto financiado pelo Programa de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial no Setor Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS) do BNDES (300 milhões de reais).

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de GranBio (2013), Graalbio (2013; 2012), Batista (2013), Gandra (2013), Lane (2013a; 2013d), Schill (2013a), AEC (2012), Bevill (2012e), BNDES (2012b), Novozymes (2012), Sapp (2012f).

A empresa busca parcerias com outros produtores de etanol para a construção de unidades comerciais de etanol 2G integradas com a produção de etanol 1G. O Grupo Carlos Lyra, tradicional produtor de etanol de primeira geração, é parceiro da GranBio (GRANBIO, 2013).

Em abril de 2013, a GranBio comprou 25% da empresa americana American Process. O principal objetivo da GranBio com esta operação é entrar no mercado de bioquímicos. Outra finalidade é ter mais opções de tecnologia para a produção de etanol 2G para oferecer a possíveis parceiros (SCARAMUZZO, 2013).

5.1.29. Inbicon (Dinamarca)

5.1.29.1. A empresa e suas instalações

A Inbicon é uma subsidiária da DONG Energy, que é uma empresa de energia estatal dinamarquesa (governo possui 76% do capital votante) voltada para desenvolvimento de tecnologias sustentáveis baseadas principalmente em energia eólica e biomassa (DONG ENERGY, 2013; INBICON, 2013).

A partir de vapor, enzimas e leveduras, Inbicon converte matérias-primas lignocelulósicas como palha de trigo, resíduos da colheita de milho e gramíneas em produtos como etanol 2G, lignina, açúcares e bioquímicos. DONG Energy investiu mais de 100 milhões de dólares para a Inbicon desenvolver e comercializar tecnologia. O objetivo principal é o licenciamento de tecnologia (AEC, 2012).

Desde a década passada a Inbicon realiza testes em duas unidades piloto para dar suporte no escalonamento de seus processos (BACOVSKY *et al.*, 2013; AEC, 2012).

A Tabela 5.72 a seguir apresenta informações das duas plantas piloto supracitadas:

Tabela 5.72. Dados das plantas piloto para a produção de etanol 2G da Inbicon.

Tipo de rota	Bioquímica	Bioquímica
Escala	Piloto	Piloto
Localização	Fredericia (Dinamarca)	Fredericia (Dinamarca)
Capacidade	Processamento de 2,4 toneladas métricas de biomassa por dia.	Processamento de 24 toneladas métricas de biomassa por dia.
Fase do projeto	Em operação desde 2003.	Em operação desde 2005.
Investimentos	- Custo total: 5 milhões de euros; - Financiamento de 2,5 milhões de euros.	- Custo total: 15 milhões de euros; - Financiamento de 5 milhões de euros.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky (2013), AEC (2012).

Devido ao sucesso nos testes em escala piloto, a Inbicon construiu uma unidade em escala demonstrativa, em operação desde 2009.

A Tabela 5.73 a seguir apresenta informações sobre a unidade em escala demonstrativa:

Tabela 5.73. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Inbicon.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Kalundborg (Vestsjaelland - Dinamarca)
Capacidade	1,5 milhões de galões por ano de etanol 2G; 11.400 toneladas métricas por ano de lignina sob a forma de pellets; 13.900 toneladas métricas por ano de melaço de pentoses.
Matéria-prima	Palha de trigo (100 toneladas métricas por dia de biomassa).
Fase do projeto	Em operação desde 2009.
Investimentos	- Custo total: 50 milhões de euros; - Financiamento de 10 milhões de euros.
Outras informações	- Etanol é comercializado para empresas distribuidoras de combustíveis em misturas com a gasolina (5% de etanol em volume); - Lignina substitui carvão em termelétricas dinamarquesas; - Melaço de pentoses é usado para a produção de biogás.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Inbicon (2013), AEC (2012), Gnansounou (2010), Rosen (2009).

A Inbicon sugere que a produção de etanol 1G seja integrada com a produção de etanol 2G, pois neste caso os custos com utilidades são reduzidos em cerca de 50% em relação a processos tradicionais. Isto também torna ambos os processos auto-suficientes em vapor e energia. No entanto, a planta demonstrativa opera apenas produzindo etanol celulósico (INBICON, 2013).

Uma das principais inovações da planta está na integração com uma usina termelétrica (pertencente à DONG Energy), mostrando que a troca de energia aumenta a eficiência em ambas as operações. Esta integração gera um aumento de eficiência que varia de cerca de 40 a mais de 100% para a estação de energia. A lignina gerada no processo tem grau de pureza suficiente para substituir o carvão sem danificar equipamentos, na usina termelétrica. Em contrapartida, o vapor que surge no processo de geração de energia serve para o pré-tratamento do material lignocelulósico e como utilidade na biorrefinaria (INBICON, 2013; LARSEN *et al.*, 2012; GNANSOUNOU, 2010).

A Figura 5.23 a seguir ilustra a integração entre a biorrefinaria e a termelétrica:

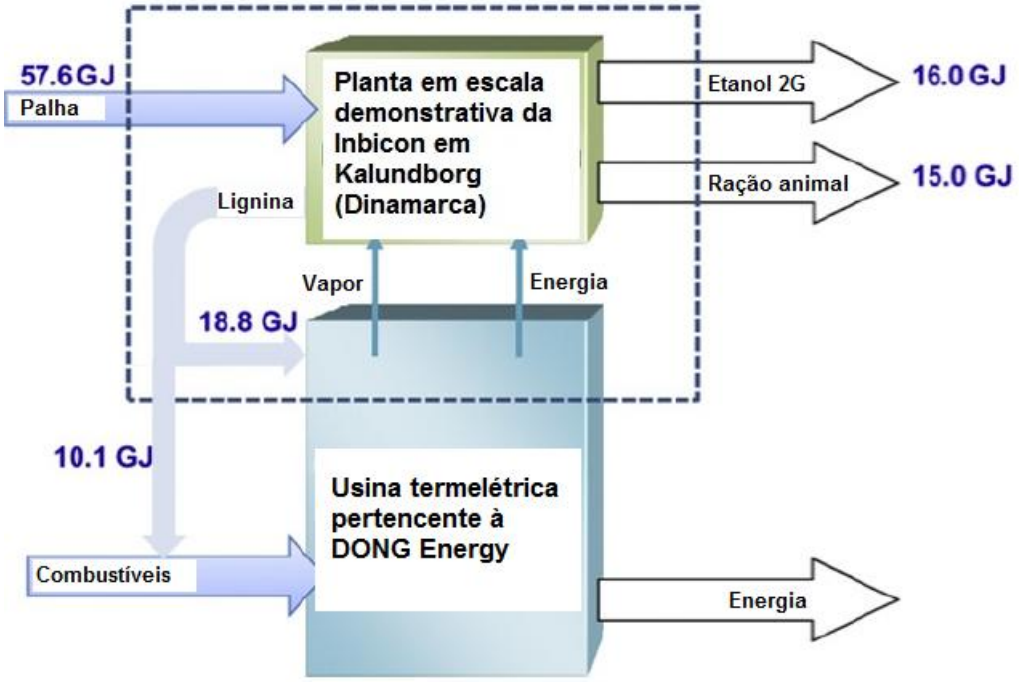

Figura 5.23. Integração energética entre biorrefinaria e termelétrica proposta pela Inbicon.
Fonte: Larsen *et al.* (2012).

A primeira planta em escala comercial está em fase de projeto e é citada na Tabela 5.74 a seguir:

Tabela 5.74. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Inbicon.

Nome do projeto	"Maabjerg Energy Concept"
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Holstebro (Dinamarca)
Capacidade	20 milhões de galões por ano de etanol 2G; 1,7 bilhões de pés cúbicos por ano de biogás; 565 mil toneladas por ano de fertilizantes; 56 mil toneladas por ano de lignina; Eletricidade suficiente para abastecer 25 mil residências.
Matéria-prima	Palha de trigo (50 toneladas métricas por hora de biomassa).
Fase do projeto	Partida prevista para 2016.
Investimentos	Terá participação de várias empresas, sendo que 50% do capital votante será da DONG Energy e 50% de um consórcio formado pelas empresas Vestforsyning A/S, Struer Forsyning A/S e Nomi I/S.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Maabjerg Energy Concept (2012).

Leifmark LLC é um parceiro independente da Inbicon autorizado a licenciar a tecnologia na América do Norte. A intenção é buscar produtores de etanol 1G interessados em maximizar a produção adotando a tecnologia Inbicon para o etanol 2G. O licenciamento já é realizado para algumas empresas, sendo a principal delas a americana Great River Energy, que será citada posteriormente (AEC, 2012; LEIFMARK LLC, 2012).

Para o licenciamento da tecnologia Inbicon, a Leifmark LLC certificou 3 empresas americanas para realizarem as etapas de engenharia de projeto: APS (Richmond, Virginia), Pöyry (Appleton, Wisconsin) e Harris Group (Seattle, Washington) (AEC, 2012; LEIFMARK LLC, 2012).

O Fundo de Exportação Dinamarquês (EKF) garante empréstimos à Inbicon para a realização de projetos nos Estados Unidos (AEC, 2012).

No início de 2013, Inbicon e a empresa brasileira Odebrecht Agroindustrial (antiga ETH Bioenergia) entraram em acordo para o desenvolvimento conjunto de tecnologia para o etanol 2G e outros bioquímicos, integrada com o etanol 1G, no Brasil, usando palha e bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima (ETH BIOENERGY, 2013; ETHANOL PRODUCER MAGAZINE STAFF, 2013).

5.1.29.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.75 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Inbicon:

Tabela 5.75. Tecnologia da Inbicon para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Palha de trigo.
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento hidrotérmico (LHW).
Severidade	Requer etapas de destoxificação.
Enzimas	Novozymes ou DuPont Genecor.
Concepção tecnológica	- Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF); - Corrente rica em pentoses não é fermentada.
Número de patentes no tema (concedidas).	12

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de AEC (2012), Larsen *et al.* (2012), Petersen *et al.* (2009).

Na seção de separação, o efluente do reator passa por uma coluna de destilação a vácuo para não desnaturar enzimas em temperaturas elevadas. Posteriormente, o etanol é recuperado em duas colunas: uma de retificação e outra de peneiras moleculares, obtendo etanol com 98,7% de pureza e 0,3% de água. O produto de fundo da coluna de destilação a vácuo é separado e os sólidos são secados e colocados em formas de esferas ("pellets" de lignina) (LARSEN et al., 2012).

A Figura 5.24 a seguir mostra o diagrama de blocos do processo de produção de etanol 2G por rota bioquímica da Inbicon:

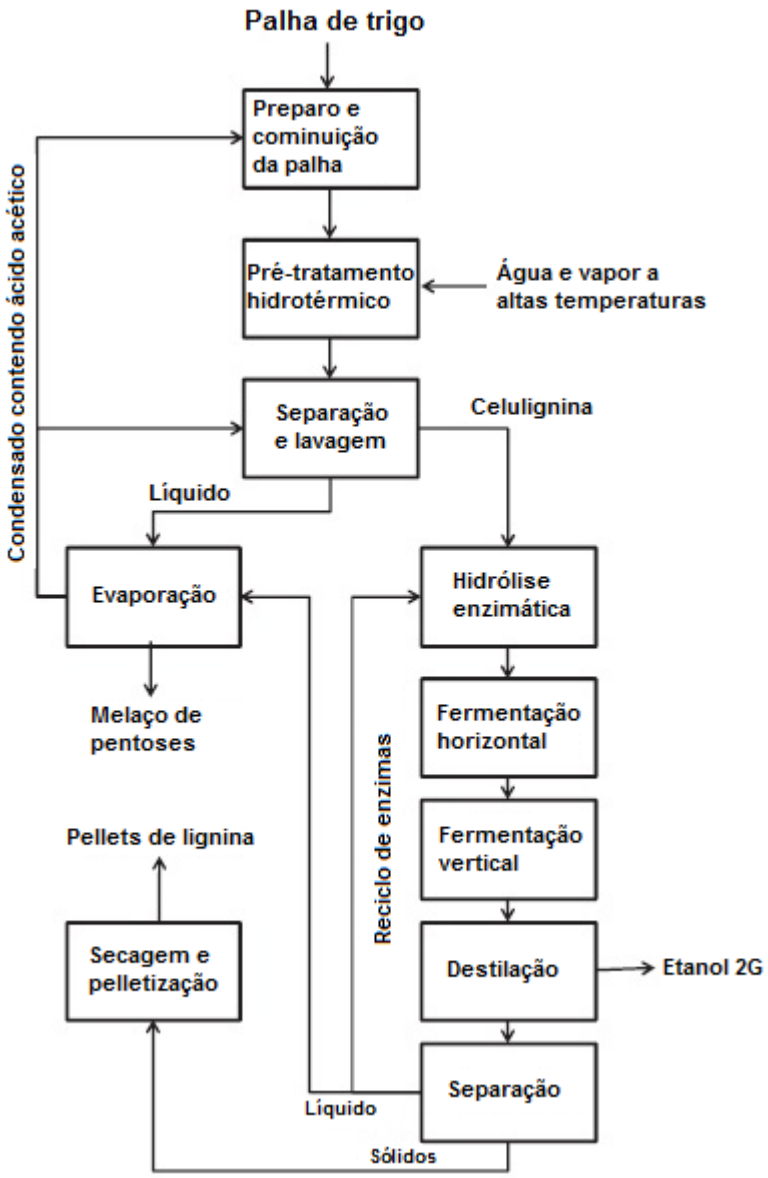

Figura 5.24. Diagrama de blocos do processo da Inbicon para a produção de etanol 2G.

Fonte: Larsen *et al.* (2012).

5.1.30. Great River Energy (EUA)

A Great River Energy é uma empresa americana que atua principalmente na geração de energia elétrica. A produção é realizada a partir de energia eólica ou termelétrica usando diversos tipos de matérias-primas como gás natural, óleo combustível, carvão, e futuramente a lignina tende a substituir os anteriormente citados. Aposta na utilização de matérias-primas de fonte renovável para a produção de biocombustíveis e energia, além da utilização do lixo sólido municipal (MSW) para a produção do etanol por rota termoquímica (GREAT RIVER ENERGY, 2012).

A empresa analisa soluções para a melhoria da eficiência de suas unidades e anunciou em 2010 que usará a tecnologia Inbicon para produzir etanol de segunda geração, integrando a produção de biocombustíveis à geração de energia (AEC, 2012; GREAT RIVER ENERGY, 2012; DAKOTA SPIRIT AGENERGY, 2012).

A Tabela 5.76 a seguir descreve o projeto da unidade fabril da Great River Energy:

Tabela 5.76. Dados do projeto da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Great River Energy.

Nome do projeto	"Dakota Spirit Ag Energy"
Tecnologia	Licenciada pela Inbicon
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Jamestown (Dakota do Norte - EUA)
Outras informações	- Biorrefinaria para produção de etanol 1G e 2G de forma integrada; - Será integrada à uma usina termelétrica (estação de Spiritwood).
Capacidade	65 milhões de galões por ano de etanol 1G; 10 milhões de galões por ano de etanol 2G; 83 mil toneladas por ano de lignina sob a forma de pellets; 94 mil toneladas por ano de melaço de pentoses.
Matéria-prima	Grãos de milho. Palha de trigo (25 toneladas métricas por hora).
Fase do projeto	Partida prevista para final de 2015.
Investimentos	Não divulgado.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Great River Energy (2013; 2012), AEC (2012), Dakota Spirit AgEnergy (2012).

5.1.31. BioGasol (Dinamarca)

5.1.31.1. A empresa e suas instalações

A BioGasol é uma empresa dinamarquesa fundada em 2006 que tem origem da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU) (*spinout*). Os projetos recebem subsídios do governo e o desenvolvimento de tecnologia para a produção de etanol 2G começou na universidade em 1994 (BIOGASOL, 2013).

Testes já foram realizados com sucesso desde 2008 em duas plantas piloto, sendo uma localizada na Universidade Técnica da Dinamarca (planta piloto Maxifuel) e a outra no estado americano do Oregon (BIOGASOL, 2013; BACOVSKY *et al*., 2013).

Há um projeto em andamento para a construção de uma planta em escala demonstrativa, citada na Tabela 5.77 a seguir:

Tabela 5.77. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Biogasol.

Nome do projeto	"Projeto BornBioFuel 2"
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Aakirkeby (Bornholm - Dinamarca)
Capacidade	1,85 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Fase do projeto	Partida prevista para 2013.
Investimentos	- Custo total: 27,5 milhões de euros; - Financiamento de 10,4 milhões de euros.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Biogasol (2013), Bacovsky *et al.* (2013)

A empresa faz parcerias com indústrias de alimentos para a utilização de resíduos como matérias-primas. Na parceria com a *Tate & Lyle*, os resíduos que antes eram usados como forragem agora são usados para a produção de etanol (BIOGASOL, 2013).

Em 2012, a empresa americana Sweetwater Energy e a BioGasol anunciaram uma parceria com o objetivo de utilizar a tecnologia de pré-tratamento "Carbofrac" da

BioGasol para a produção e comercialização de açúcares produzidos a partir de matérias-primas de composição lignocelulósica (SWEETWATER ENERGY, 2012).

5.1.31.2. Sobre a tecnologia

Suas tecnologias são comercialmente conhecidas como Carbofrac (pré-tratamento), Pentoferm (tecnologia de fermentação de pentoses) e Pentocrobe (micro-organismo termófilo capaz de fermentar pentoses e hexoses simultaneamente) (BIOGASOL, 2013).

A Tabela 5.78 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Biogasol:

Tabela 5.78. Tecnologia da Biogasol para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Resíduos da colheita de milho.
Tipo de pré-tratamento	Explosão úmida (“wet explosion”).
Enzimas	Não divulgado.
Concepção tecnológica	Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF).
Número de patentes no tema (concedidas).	9

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Biogasol (2013), Ahring *et al.* (1999).

No processo SHF, a corrente de hexoses é fermentada por leveduras, produzindo etanol. A corrente de pentoses vai para reatores de células imobilizadas, usando bactérias termófilas anaeróbicas (*Thermoanaerobacter mathranii*), que são capazes de converter pentoses e hexoses a etanol. Hidrogênio também é gerado nesta etapa (AHRING et al., 1999; BIOGASOL, 2013).

A principal inovação do processo, que é protegida por patentes, é o tratamento e recirculação da água de processo e produção de biogás. Após a produção de etanol alguns compostos orgânicos continuam presentes na água de processo. Por muito tempo utilizou-se digestão anaeróbica como tratamento para este tipo de corrente. As vantagens são redução drástica da concentração de compostos orgânicos na água de processo, reaproveitamento desta água e geração de metano, que pode ser usado como fonte de energia. Em comparação com o tratamento aeróbico, há grandes vantagens como balanço energético positivo e

reaproveitamento da água no processo. A produção de metano tende a reduzir significativamente o preço final do etanol (BIOGASOL, 2013).

A Figura 5.25 a seguir ilustra a tecnologia da BioGasol para a produção de etanol de segunda geração:

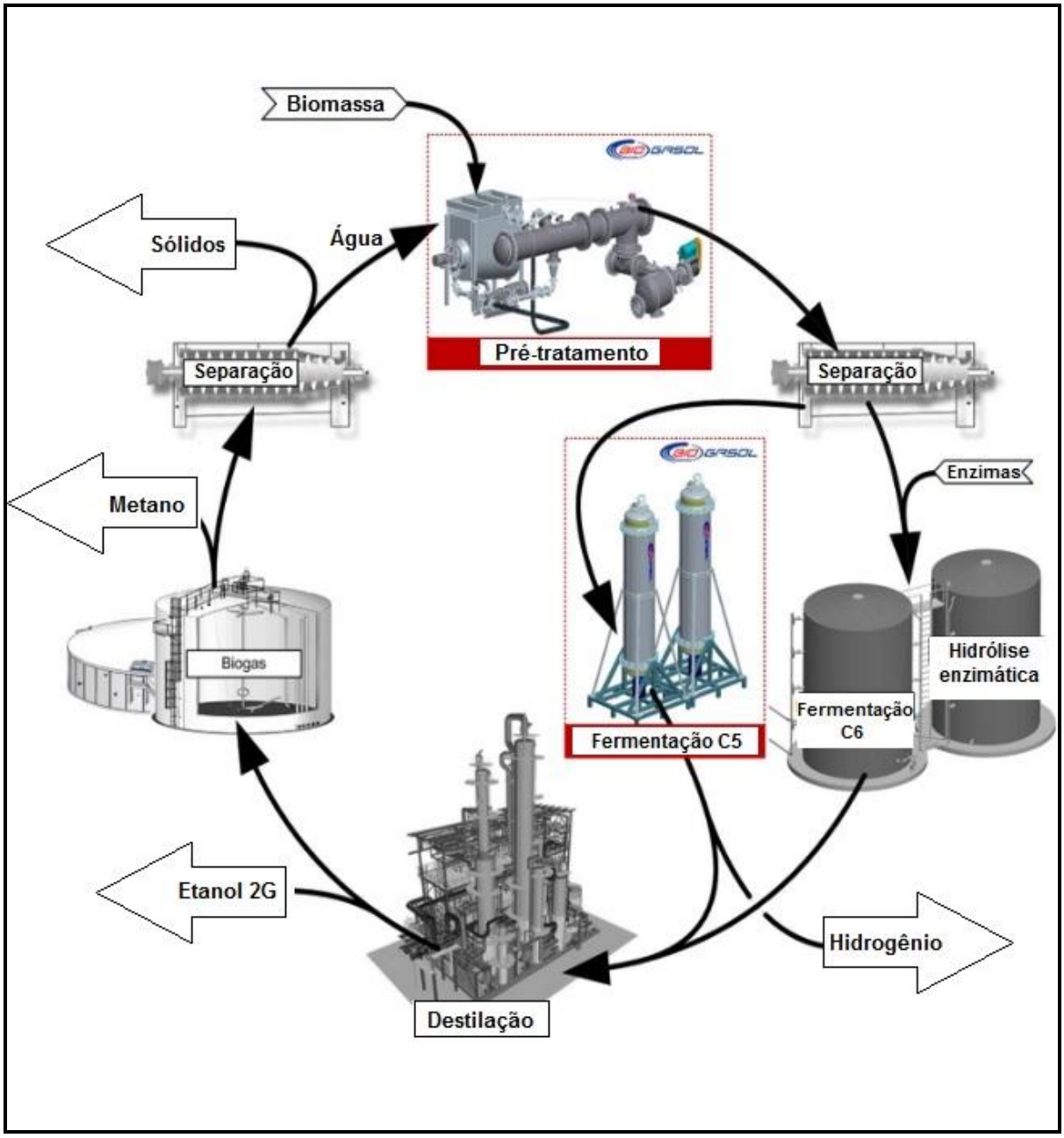

Figura 5.25. Esquemático da tecnologia BioGasol para produção de etanol de segunda geração. Fonte: BioGasol (2013).

5.1.32. Borregaard (Noruega)

5.1.32.1. A empresa e suas instalações

A Borregaard é uma empresa que desenvolve tecnologias para a produção de papel e celulose, bioquímicos, biomateriais e bioetanol. Também atua na área de química fina. Possui fábricas e escritórios em 17 países da Europa, Américas, Ásia e África, além de centros de pesquisa na Noruega, Espanha, África do Sul e Estados Unidos (BORREGAARD, 2013a; BACOVSKY *et al.*, 2013).

A produção de celulose usando madeira de abeto (espécie de árvore conífera de regiões temperadas da Europa) como matéria-prima produz um licor de sulfito gasto contendo açúcares. Este licor é usado para a produção de etanol desde 1938. A Tabela 5.79 a seguir cita a planta em questão:

Tabela 5.79. Dados da planta em escala industrial para a produção de etanol 2G da Borregaard.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Industrial
Localização	Sarpsborg (Noruega)
Capacidade	5,29 milhões de galões por ano de etanol 2G. (20 milhões de litros por ano de etanol 2G)
Matéria-prima	Fração hemicelulósica rica em manose do licor de sulfito gasto da produção de celulose de abeto.
Fase do projeto	Em operação desde 1938.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Rodsrud *et al.* (2012).

Apesar de a empresa produzir grandes volumes de etanol 2G há muitas décadas como uma maneira de aumentar seus lucros e atribuir melhor destinação para os efluentes, a tecnologia desta unidade é obsoleta, dada a época em que foi desenvolvida. Por isso, a Borregaard está desenvolvendo tecnologias mais competitivas para a produção de etanol 2G (“Processo BALI”). Recentemente, a empresa anunciou a inauguração de uma planta piloto para auxiliar no escalonamento.

A Tabela 5.80 a seguir apresenta informações sobre a planta piloto da Borregaard:

Tabela 5.80. Dados da planta piloto para a produção de etanol 2G da Borregaard.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Sarpsborg (Noruega)
Capacidade	37 mil galões por ano.
Matérias-primas	Diversas.
Fase do projeto	Em operação desde 2012.
Investimentos	- Custo total: 16,7 milhões de euros; - Financiamento de 7,5 milhões de euros pelo Innovation Norway.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Borregaard (2013b), Bacovsky *et al.* (2013), Rodsrud *et al.* (2012).

5.1.32.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.81 a seguir apresenta um resumo do "Processo BALI" da Borregaard:

Tabela 5.81. Tecnologia da Borregaard para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Diversas.
Tipo de pré-tratamento	Pré-tratamento com sulfito.
Enzimas	Produção de enzimas *in situ*.
Concepção tecnológica	Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF).
Número de patentes no tema (concedidas).	4

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Bacovsky *et al.* (2013), Rodsrud *et al.* (2012), Sjöde *et al.* (2008).

5.1.33. Chempolis (Finlândia)

5.1.33.1. A empresa e suas instalações

A Chempolis é uma empresa de papel e celulose. Está diversificando seus produtos desenvolvendo tecnologias para a produção de açúcares, bioquímicos, etanol 2G e outros biocombustíveis, dentro do conceito de biorrefinaria (CHEMPOLIS, 2013a).

A empresa possui uma unidade em escala demonstrativa para o desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol 2G, citada a seguir:

Tabela 5.82. Dados da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G da Chempolis.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	Oulu (Finlândia)
Capacidade	3,7 milhões de galões por ano de etanol 2G
Matérias-primas	Diversas (25 mil toneladas por ano de biomassa).
Fase do projeto	Em operação desde fevereiro de 2009.
Investimentos	Custo total: 20 milhões de euros.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Chempolis (2013a), Lane (2012a), Geiver (2010b).

A Chempolis pretende expandir seus negócios na China com a construção de uma planta em escala industrial nos próximos anos. Possui filiais em Xangai (CHEMPOLIS, 2013a; LANE, 2012a; GEIVER, 2010b).

5.1.33.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.83 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da Chempolis para a produção de etanol 2G:

Tabela 5.83. Tecnologia da Chempolis para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Diversas.
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido orgânico diluído (ácido fórmico, acético ou uma mistura deles).
Enzimas	Não divulgado.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).
Número de patentes no tema (concedidas).	2

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Chempolis (2013b), Bacovsky *et al.* (2013), Sandqvist e Anttila (2010), Anttila *et al.* (2007).

A Figura 5.26 a seguir mostra um diagrama de blocos do processo da Chempolis para a produção de etanol 2G:

Figura 5.26. Diagrama de blocos do processo da Chempolis.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Sandqvist e Anttila (2010), Anttila *et al.* (2007).

5.1.34. ST1 (Finlândia)

5.1.34.1. A empresa e suas instalações

ST1 é uma empresa de energia finlandesa que pesquisa e desenvolve tecnologias renováveis. Possui sete plantas de bioetanol na Finlândia, uma refinaria na Suécia e cerca de 1.200 distribuidoras de combustível usando as marcas ST1 e Shell na Noruega, Suécia e Finlândia (ST1, 2012).

Possui unidades em escala demonstrativa nas cidades finlandesas de Lappeenranta (inaugurada em 2007), Närpiö, Hamina, Vantaa (inauguradas em 2008) e Lahti, todas com capacidade para produzir 264 mil galões por ano de etanol 2G por rota termoquímica. A planta da Hamina é a única capaz de realizar a desidratação do etanol. As plantas são construídas próximas a indústrias de alimentos para fornecimento de matéria-prima (ST1, 2012; ST1, 2009).

5.1.34.2. Sobre a tecnologia

A tecnologia Etanolix é protegida por 7 patentes concedidas, para a produção de etanol 2G por rota termoquímica a partir de resíduos orgânicos, como os da indústria de alimentos (ST1, 2012; ST1, 2009).

Apesar de dominar a rota termoquímica, a empresa pretende desenvolver a rota bioquímica no futuro. Em 2012, a empresa tentou um acordo mal sucedido com a Blue Sugars para alcançar este objetivo (BLUE SUGARS, 2013; SCHILL, 2012a).

5.1.35. CTC (Brasil)

5.1.35.1. A empresa e suas instalações

O Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) é o maior centro de pesquisas de cana-de-açúcar do mundo, com atuação em toda a cadeia produtiva do setor canavieiro. A empresa desenvolve métodos de cultivo de cana, novas variedades de cana, além de processos para a produção de açúcar, etanol e energia (CTC, 2013).

O CTC foi criado em Piracicaba em 1969 e era controlado unicamente pela Copersucar até 2004, quando passou a incorporar produtores de açúcar e etanol de outras partes do país. Desde então, o foco é o desenvolvimento de tecnologias disruptivas da indústria sucroenergética, ou seja, aquelas que superam o estado-da-arte e que, sozinhos, os produtores não conseguiriam desenvolver (CTC, 2013; FINEP, 2012).

Desde a sua fundação, o CTC aumentou a produtividade da cana-de-açúcar em cerca de 40%, a produtividade agroindustrial passou de 2.600 para mais de 7 mil litros de etanol por hectare, e os custos de produção foram reduzidos em cerca de 3 vezes. Mais de 3 milhões de hectares de canaviais brasileiros utilizam variedades de cana desenvolvidas no CTC, contribuindo em cerca de 1 trilhão de reais para a economia do país (CTC, 2013).

Desde 2007, a empresa tem desenvolvido sua própria tecnologia para a produção de etanol 2G. As principais características são a integração com a produção de etanol 1G e o fato dos processos terem sido desenvolvidos especificamente para o bagaço e a palha de cana-de-açúcar (CTC, 2013; PAINEL FLORESTAL, 2013).

Em dezembro de 2012, o CTC assinou o contrato do PAISS para receber 227 milhões de reais em créditos para o desenvolvimento tecnológico e para a produção de etanol 2G. Parte desses recursos está sendo usado para a construção de uma unidade em escala demonstrativa no interior de São Paulo em parceria com a Usina São Manoel (contrato assinado em 23 de janeiro de 2013) (RICCI, 2013; FINEP, 2012).

A Tabela 5.84 a seguir apresenta dados do projeto da unidade fabril do CTC:

Tabela 5.84. Dados do projeto da planta em escala demonstrativa para a produção de etanol 2G do CTC.

Empresa parceira	Usina São Manoel
Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Demonstrativa
Localização	São Manuel (São Paulo - Brasil)
Capacidade	3 milhões de litros por ano (cerca de 800 mil galões por ano)
Matéria-prima	Bagaço de cana-de-açúcar
Fase do projeto	Em construção. Partida prevista para 2014.
Outras informações	- Investimento total: 80 milhões de reais; - Integrada com a unidade produtora de etanol 1G da Usina São Manoel; - Enzimas fornecidas pela Novozymes; - Equipamentos fornecidos pela Andritz.

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de CTC (2013), Milena (2013), Ricci (2013), Usina São Manoel (2013) e FINEP (2012).

5.1.35.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.85 a seguir apresenta um resumo da tecnologia do CTC:

Tabela 5.85. Tecnologia do CTC para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Bagaço de cana-de-açúcar.
Tipo de pré-tratamento	Explosão com vapor catalisada. - 1ª etapa: Explosão com vapor catalisada em condições moderadas de pressão e temperatura. - 2ª etapa: Pré-tratamento enzimático com hemicelulases.
Enzimas	Não divulgado.
Concepção tecnológica	Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF). ou Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).
Outras informações	Produção integrada de etanol 1G e 2G.
Número de patentes no tema (concedidas).	3

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Baudel *et al.* (2008) e Baudel *et al.* (2010).

Além das patentes que descrevem o processo de produção de etanol 2G (BAUDEL *et al.*, 2008) e o processo integrado (BAUDEL *et al.*, 2010), há ainda uma

patente que se refere ao uso da vinhaça para a sacarificação de biomassas de composição lignocelulósica (GALVÃO *et al.*, 2011).

A figura 5.27 a seguir apresenta um diagrama de blocos do processo SHF desenvolvido pelo CTC:

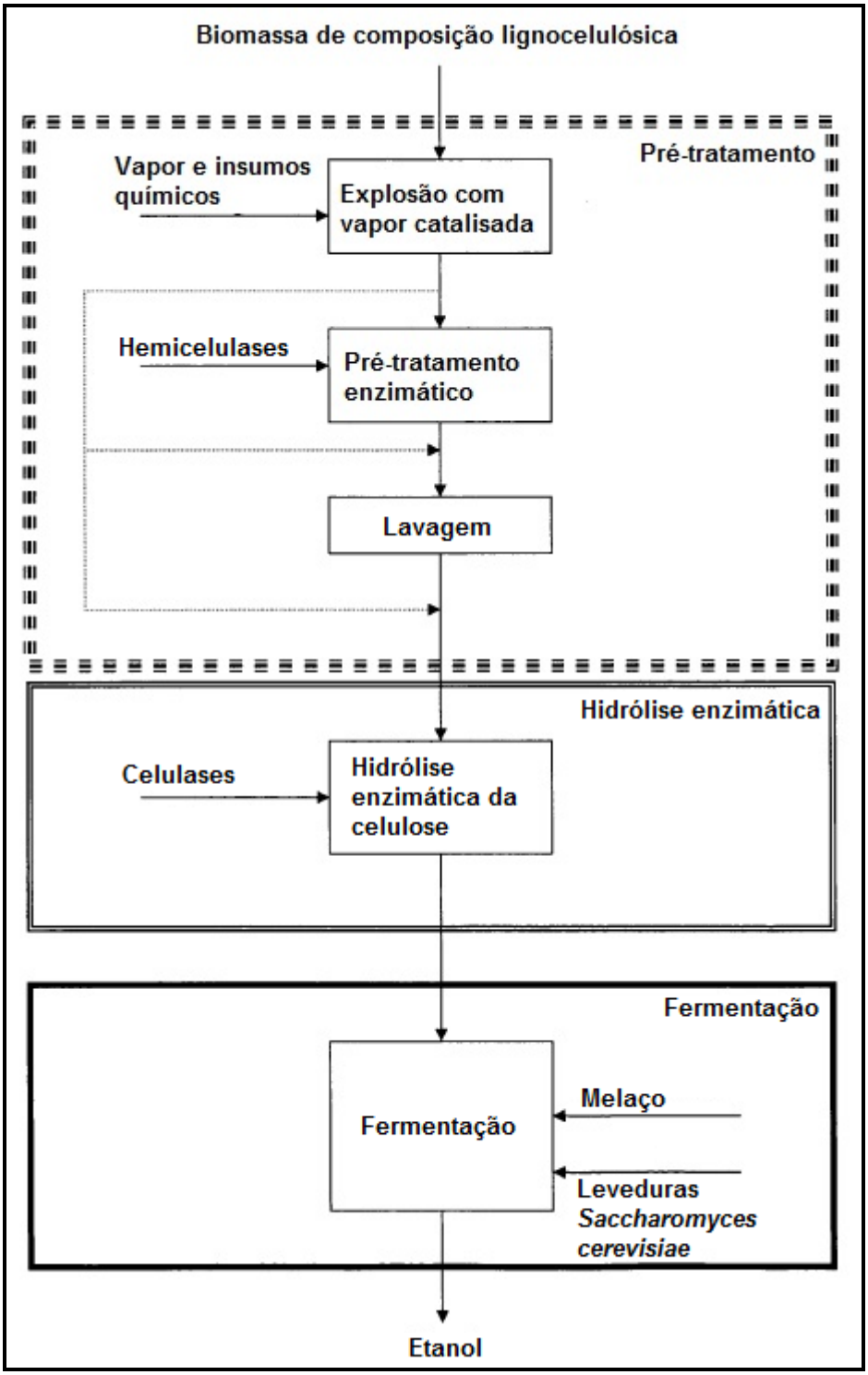

Figura 5.27. Diagrama de blocos do processo SHF do CTC.

Fonte: Baudel *et al.* (2008).

A figura 5.28 a seguir apresenta o diagrama de blocos do processo SSF desenvolvido pelo CTC:

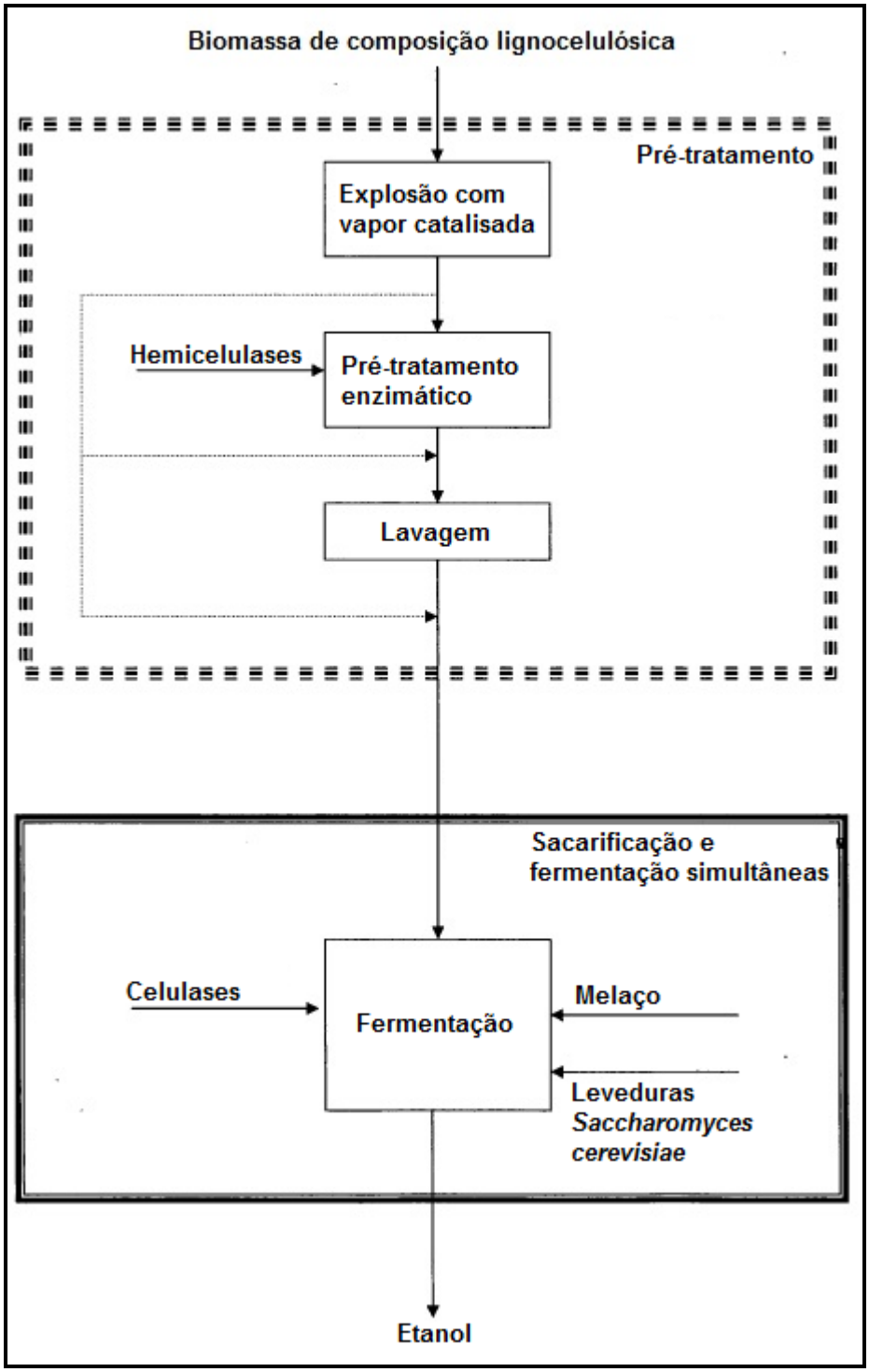

Figura 5.28. Diagrama de blocos do processo SSF do CTC.

Fonte: Baudel *et al.* (2008).

5.1.36. O caso Petrobras (Brasil) e Blue Sugars (EUA)

5.1.36.1. Sobre a Petrobras

A Petrobras, fundada em 1953, é uma empresa de energia estatal brasileira (o Governo do Brasil é o acionista majoritário). Deteve o monopólio da exploração, produção e refino de petróleo no Brasil durante décadas, além de ter atuação em 27 países ao redor do mundo em diversas atividades, sendo uma das maiores empresas de energia do mundo. Outras atividades são: transporte de petróleo e gás natural, produção de petroquímicos e outros derivados, energia elétrica, biocombustíveis e outras fontes renováveis de energia. Seu plano de negócios prevê investimentos da ordem de 225 bilhões de dólares entre 2011 e 2015 (PETROBRAS, 2013; PERRONE, 2010).

A empresa realiza grandes investimentos para explorar o potencial brasileiro na área de biocombustíveis, criando e melhorando tecnologias para assegurar a liderança do país no setor. Em 2008, a Petrobras incorporou sua subsidiária Petrobras Biocombustível, que produz etanol e biodiesel (PETROBRAS, 2013).

Desde 2004 a empresa realiza estudos para a utilização de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G em parceria com universidades brasileiras (UFRJ e UnB) e possui patentes no tema. A operação em escala piloto ocorre desde 2007 em seu centro de pesquisas (CENPES) utilizando tecnologia desenvolvida pela própria companhia (PETROBRAS, 2013).

Tabela 5.86. Dados da planta piloto da Petrobras para o desenvolvimento do etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Escala	Piloto
Localização	Rio de Janeiro (Rio de Janeiro - Brasil)
Capacidade	270 litros de etanol por tonelada seca
Matéria-prima	Bagaço de cana-de-açúcar
Fase do projeto	Operacional desde 2007
Outras informações	- Fermentação de pentoses pela levedura *Pichia stipitis*; - Fermentação de hexoses pela levedura *Saccharomyces cerevisiae.*

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Petrobras (2013).

A Tabela 5.87 a seguir apresenta um resumo da tecnologia desenvolvida e testada na planta piloto da Petrobras para a produção de etanol 2G:

Tabela 5.87. Tecnologia da planta piloto da Petrobras para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matéria-prima	Diversas.
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído.
Enzimas	Não divulgado.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).
Outras informações	- Fermentação de pentoses pela levedura *Pichia stipitis*; - Fermentação de hexoses pela levedura *Saccharomyces cerevisiae.*

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Petrobras (2013).

A Figura 5.29 a seguir mostra um diagrama de blocos do processo:

Figura 5.29. Diagrama de blocos do processo da planta piloto da Petrobras.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Petrobras (2013).

5.1.36.2. Sobre a Blue Sugars

A empresa americana Blue Sugars (antiga KL Energy) foi criada para o desenvolvimento e comercialização de produtos de segunda geração como o etanol, açúcares fermentáveis, lignina e bioquímicos intermediários. A estratégia é desenvolver tecnologias em parceria com outras empresas para que os processos sejam customizados (BLUE SUGARS, 2013a; MARKETWIRE, 2012a; BLUE SUGARS, 2010).

A empresa possui sede e centros de pesquisa em Rapid City (Dakota do Sul - EUA). Possui uma planta em escala demonstrativa em Upton (Wyoming - EUA) que entrou em operação em 2009 para a o desenvolvimento de tecnologia para a produção de etanol 2G a partir de resíduos florestais. A capacidade da planta é de 1,3 milhões de galões por ano de etanol 2G (BLUE SUGARS, 2013a; MOEN, 2010).

5.1.36.3. Sobre a parceria e a falência da Blue Sugars

Desde 2010, a Blue Sugars desenvolveu tecnologias para a produção de etanol 2G a partir de bagaço de cana-de-açúcar em parceria com a empresa de energia brasileira Petrobras, que investiu 11 milhões de dólares para adaptação da unidade e realização de testes. O objetivo da Petrobras é aplicar tecnologias para a produção de etanol 2G integrada às suas plantas de etanol 1G no Brasil, aumentando a produção de etanol em cerca de 40% sem usar novas áreas cultiváveis (PETROBRAS, 2013; PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEL, 2013; MARKETWIRE, 2012b; PETROBRAS, 2012; BEVILL, 2010b; BLUE SUGARS, 2010; HELMAN, 2010; MOEN, 2010).

Neste contexto, cerca de 80 mil litros de etanol 2G foram produzidos pela parceria na planta dos Estados Unidos. O combustível chegou a ser testado em larga escala no evento Rio+20 (MARKETWIRE, 2012c; NIELSEN, 2012; PETROBRAS, 2012; SCHILL, 2012a).

Entretanto, em 2013 foi divulgada a falência da Blue Sugars e o fechamento da planta em Upton. A empresa Great American Group está responsável pela venda da unidade fabril (SCHILL, 2013c; SCHILL, 2013d). Segundo Schill (2013d), a empresa brasileira figura como o maior devedor do negócio e uma quantidade não especificada de indenização é iminente.

Segundo Santa Anna (2013) a Petrobras encerrou o acordo em 2012 antes da falência da Blue Sugars. O acordo tinha como objetivo acelerar o desenvolvimento de tecnologia e avançar mais rapidamente no escalonamento. A funcionária da estatal brasileira informou também que há continuidade em pesquisa e desenvolvimento de tecnologia para a produção em escala industrial.

5.1.36.4. Sobre a tecnologia da unidade fabril da Blue Sugars

A matéria-prima é lavada e estocada. Antes do pré-tratamento, é impregnada com ácido forte diluído para facilitar o posterior pré-tratamento (BLUE SUGARS, 2013b; FLANEGAN *et al.*, 2009).

A patente WO 2011/044282 A2 trata do pré-tratamento termo-mecânico. Inicialmente ocorre o processo de explosão com vapor. Em seguida, o efluente vai para um tanque de flash, onde ocorre recuperação de vapor no topo, separação de hidrolisado hemicelulósico (fase líquida) e da celulignina (fase sólida). A fração sólida é então encaminhada para a etapa de extrusão em uma câmara misturadora com parafuso duplo que giram em sentidos contrários, realizando esforços cisalhantes para diminuir o tamanho do material. Com isso, o material é continuamente carreado para a saída do equipamento. A novidade é que a cominuição do material é realizada somente após o tratamento térmico, o que segundo os inventores diminui significativamente os gastos com energia na etapa de cominuição mecânica (FLANEGAN *et al.*, 2009).

As enzimas (Novozymes) são encaminhadas para os reatores de hidrólise enzimática, onde ocorre a sacarificação da celulose. Após a deslignificação, as correntes de açúcares geradas no pré-tratamento são encaminhadas para o mesmo biorreator, onde leveduras geneticamente modificadas realizam a conversão de pentoses e hexoses a etanol (BLUE SUGARS, 2013b).

Posteriormente, o produto gerado é encaminhado para a coluna de destilação, na qual o etanol é o produto de topo e o vinhoto é removido no fundo. Após a retificação, o etanol vai para coluna com peneiras moleculares para sua desidratação, gerando etanol anidro (BLUE SUGARS, 2013b).

As Figuras 5.30 e 5.31 a seguir apresentam o pré-tratamento termo-mecânico e um esquemático do processo supracitado, respectivamente:

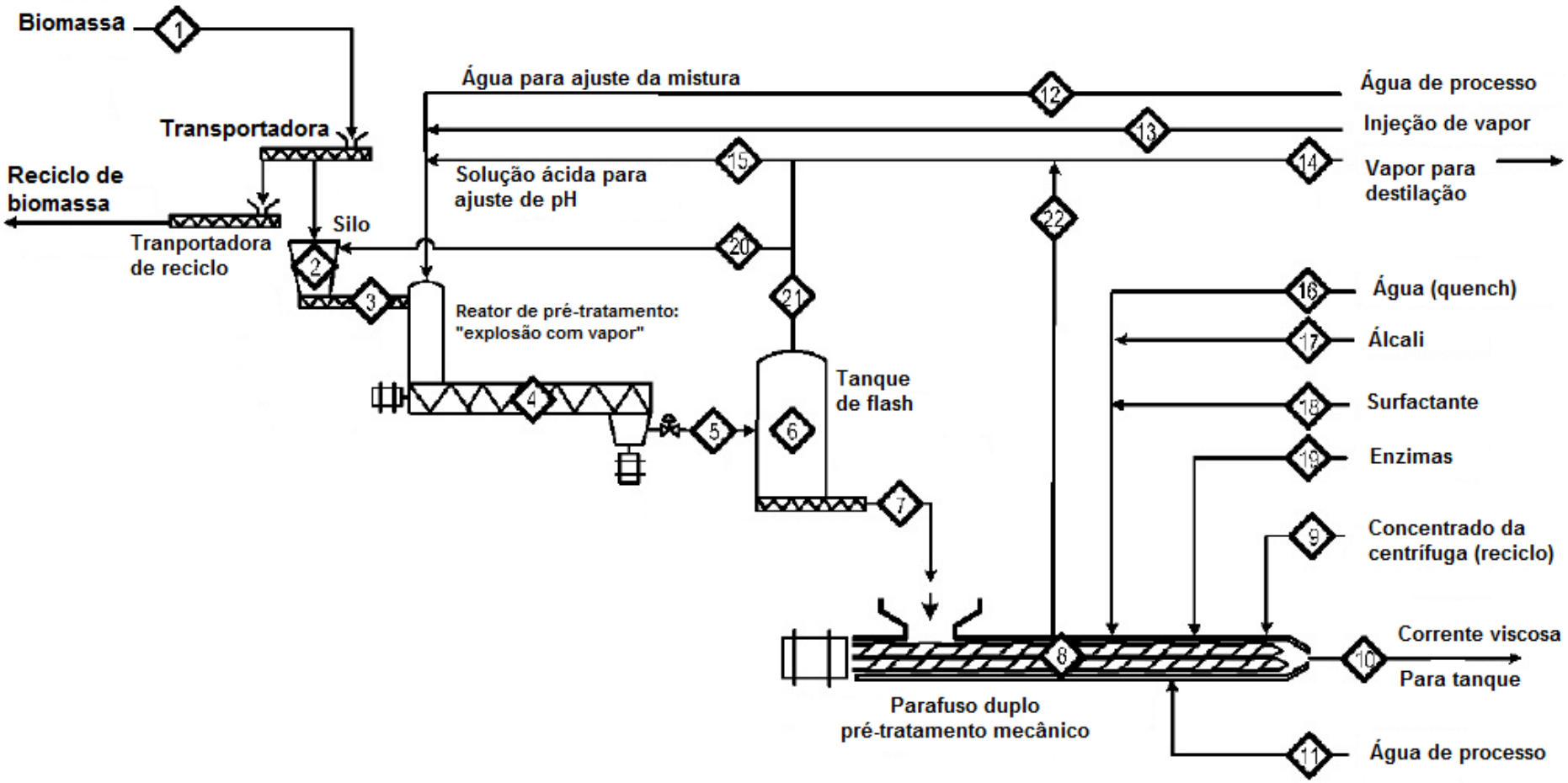

Figura 5.30. O pré-tratamento termo-mecânico da Blue Sugars Corporation.

Fonte: Flanegan *et al.* (2009).

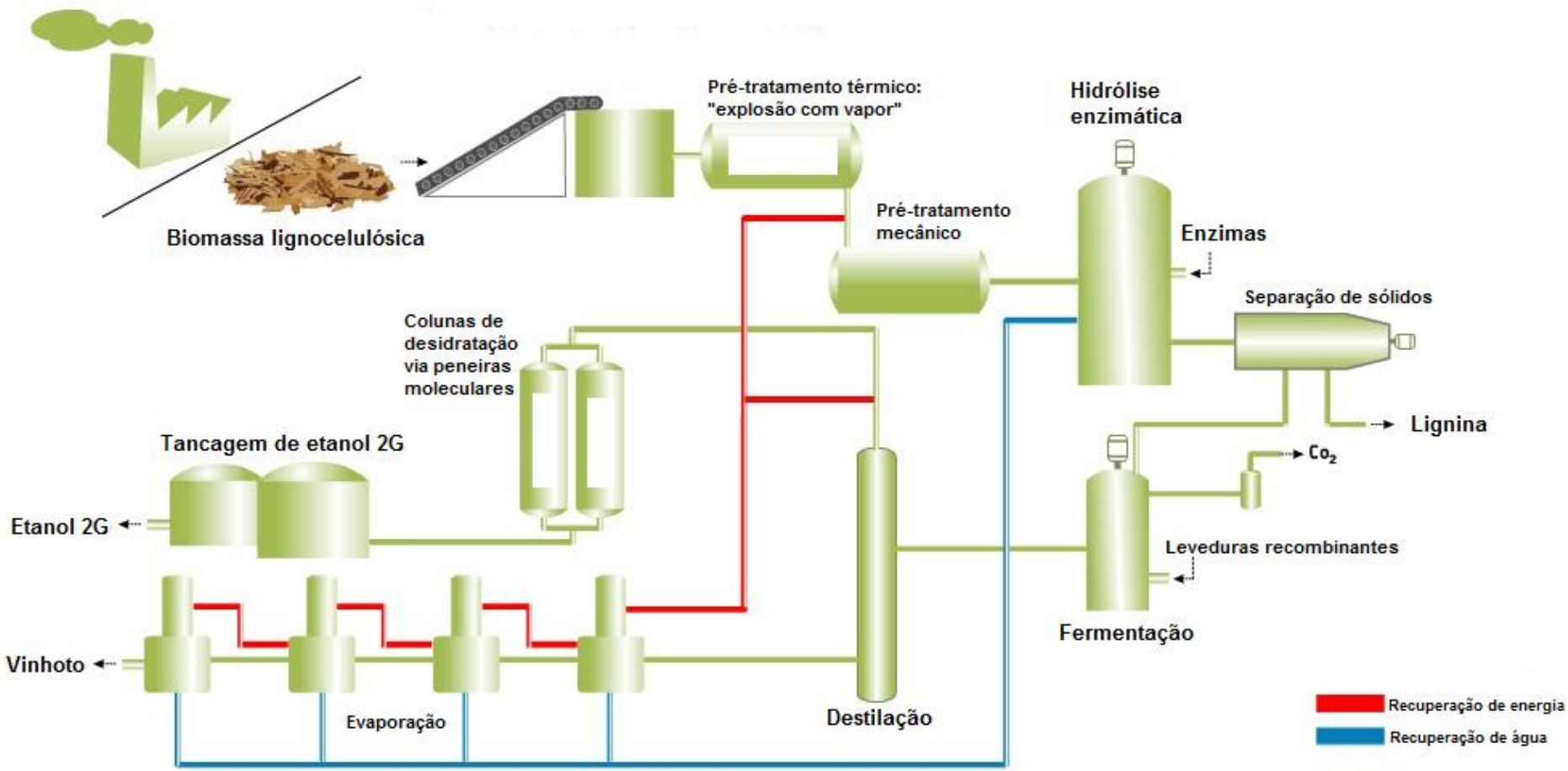

Figura 5.31. Esquemático do processo da Blue Sugars Corporation para produção do etanol 2G.

Fonte: Blue Sugars (2013b).

5.1.37. O caso Lignol Innovations Ltd. (Canadá)

5.1.37.1. A empresa e suas instalações

A Lignol Innovations, subsidiária da Lignol Energy Corporation, é uma empresa que desenvolve tecnologias para a produção de etanol 2G, celulose e lignina de alta pureza, a partir de matérias-primas lignocelulósicas. A empresa é grande especialista na valorização da lignina para a produção de resinas, tintas, fibras de carbono e termoplásticos (BACOVSKY *et al.*, 2013; LIGNOL, 2013).

Seus processos foram desenvolvidos há décadas em escalas de bancada e piloto. Para avançar no escalonamento, a empresa conseguiu em janeiro de 2008 a garantia de 30 milhões de dólares em subsídios do Departamento Americano de Energia (USDOE) para o desenvolvimento de uma planta em escala demonstrativa em Ferndale (Washington – EUA). Entretanto, a Lignol anunciou em 2011 que fez alterações significativas no projeto para avançar diretamente para a escala industrial, fato que não a permite receber o incentivo do governo. Na realidade, o que ocorreu foi uma postura cautelosa frente às crises econômicas internacionais (BACOVSKY *et al.*, 2013; SCHILL, 2013b; JESSEN, 2011c; USDOE, 2011).

Lignol Innovations continua desenvolvendo tecnologia e estabelecendo acordos com empresas europeias para a comercialização de termoplásticos derivados da lignina (SCHILL, 2013b).

5.1.37.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.88 a seguir apresenta a tecnologia da Lignol Innovations:

Tabela 5.88. Tecnologia da Lignol Innovations para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matérias-primas	Resíduos da indústria de papel e celulose.
Tipo de pré-tratamento	Organosolv.
Enzimas	Novozymes.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)
Número de patentes no tema (concedidas).	9

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de Lignol (2013), Schill (2013b), Berlin *et al.* (2007).

5.1.38. O caso Coskata (EUA)

5.1.38.1. A empresa e suas instalações

Coskata é uma empresa de biocombustíveis e bioprodutos. Aposta na diversificação de matérias-primas como estratégia para aumentar a competitividade. Assim como a INEOS Bio, a Coskata desenvolveu tecnologias para a produção de etanol por processos híbridos, em escalas de bancada, piloto e demonstrativa, utilizando biomassas de composição lignocelulósica (COSKATA, 2013).

Há um projeto em andamento para a construção de uma unidade em escala industrial nos Estados Unidos (DEUTSCHER, 2012). Entretanto, após alguns estudos de viabilidade a Coskata avaliou que por enquanto é melhor usar apenas o gás natural como matéria-prima. Todas as suas unidades tiveram produção interrompida para a realização de ajustes para a nova matéria-prima. A empresa divulgou que a planta terá flexibilidade operacional para processar biomassas lignocelulósicas, não sendo descartada a utilização deste tipo de matéria-prima no futuro (BACOVSKY *et al.*, 2013; LANE, 2012a; VOEGELE, 2012a).

5.1.38.2. Sobre a tecnologia

A Figura 5.32 a seguir apresenta um esquemático do processo híbrido da Coskata (protegido por 20 patentes) para a produção de etanol:

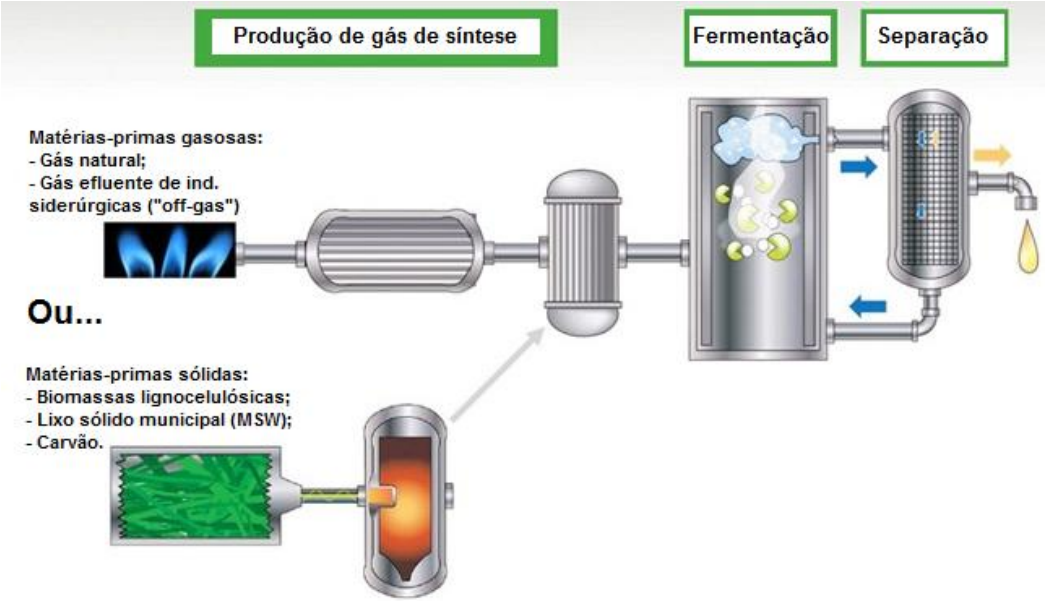

Figura 5.32. Esquemático do processo híbrido da Coskata para a produção de etanol.

Fonte: Coskata (2013).

5.1.39. O caso SEKAB (Suécia)

5.1.39.1. A empresa e suas instalações

A SEKAB é uma empresa sueca especializada em química verde, com foco na produção de etanol e na alcoolquímica. Seus principais produtos são etanol, acetaldeído, acetato de etila, fluidos de refrigeração, ácido acético e anidrido acético (FOCUS ON CATALYSTS, 2010; SEKAB, 2013).

A empresa possui uma planta piloto localizada em Örnsköldsvik (Suécia) com capacidade para produzir 33,5 mil galões por ano de etanol 2G que foi inaugurada em 2004 (FOCUS ON CATALYSTS, 2010; SEKAB, 2013). Também planejou construir unidades em escalas demonstrativa e industrial na mesma cidade (GNANSOUNOU, 2010; SEKAB, 2013). Entretanto, sua planta piloto foi desativada em 2012 por falta de recursos e os demais projetos foram temporariamente abandonados (BACOVSKY *et al.*, 2013; LANE, 2012a; JESSEN, 2011d).

Recentemente, a SEKAB e a Davy Process Technology firmaram acordo para desenvolvimento e utilização da tecnologia SEKAB em futuros projetos (DAVY PROCESS TECHNOLOGY LTD., 2013).

5.1.39.2. Sobre a tecnologia

A Tabela 5.89 a seguir apresenta um resumo da tecnologia da SEKAB:

Tabela 5.89. Tecnologia da SEKAB para a produção de etanol 2G.

Tipo de rota	Bioquímica
Matérias-primas	Resíduos florestais e bagaço de cana-de-açúcar.
Tipo de pré-tratamento	Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído.
Enzimas	Não divulgado.
Concepção tecnológica	Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)
Número de patentes no tema (concedidas).	12

Fontes: Elaboração própria a partir de dados de SEKAB (2013), Focus on Catalysts (2008f).

5.2. Projetos em andamento e unidades produtoras de etanol 2G

Nesta seção estão listados de forma resumida os principais dados de todos os projetos em andamento de plantas em escalas industrial e demonstrativa. As capacidades são informadas em milhões de galões por ano de etanol 2G (MMgpy) e "n.d." significa informação não divulgada.

5.2.1. Lista de plantas em escala industrial

As plantas em escala industrial demonstram o sucesso de algumas empresas no desenvolvimento de tecnologia e no escalonamento dos processos. Algumas das empresas listadas compraram tecnologia.

Tabela 5.90. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala industrial.

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
BlueFire Renewables (EUA)	Fulton (Mississippi - EUA)	Resíduos florestais	19	Bioquímica	- Hidrólise com solução de ácido sulfúrico concentrado; - Co-fermentação pela bactéria *Zymomonas mobilis recombinante.*	Terraplanagem concluída para construção.	2014 (previsão)
POET-DSM Advanced Biofuels (EUA)	Emmetsburg (Iowa - EUA)	Resíduos da colheita de milho	20	Bioquímica	- Explosão com vapor catalisada com solução de ácido sulfúrico diluído; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Em construção.	Final de 2013 (previsão)

Tabela 5.90. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala industrial (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (EUA)	Nevada (Iowa - EUA)	Resíduos da colheita de milho	30	Bioquímica	- Pré-tratamento alcalino com amônia; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Em construção.	Abril de 2014 (previsão)
Raízen Group (Brasil)	Piracicaba (São Paulo - Brasil)	Bagaço de cana-de-açúcar	40	Bioquímica	Licenciada pela Iogen - Pré-tratamento: explosão com vapor; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Realização de testes com bagaço e engenharia básica.	2014 (previsão)
Mascoma (EUA)	Kinross (Michigan - EUA)	Resíduos florestais	20	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Processo CBP.	Em construção.	2014 (previsão)
INEOS Bio (EUA)	Vero Beach (Flórida - EUA)	Resíduos agroindustriais; lixo sólido municipal.	8	Processo híbrido	- Gaseificação da biomassa; - Fermentação do gás de síntese por micro-organismos heteroacetogênicos.	Comissionamento.	2013
LanzaTech (Nova Zelândia)	Soperton (Geórgia - EUA)	Resíduos florestais.	4	Processo híbrido	- Gaseificação da biomassa; - Fermentação do gás de síntese por micro-organismos heteroacetogênicos.	Em construção.	2014 (previsão)
Zeachem (EUA)	Boardman (Oregon - EUA)	Resíduos florestais.	25	Processo híbrido	- Pré-tratamento químico: n.d.; - Fermentação com micro-organismos homoacetogênicos; - Gaseificação de lignina; - Conversão catalítica do ácido acético a etanol em duas etapas.	Construção em 2014 (previsão).	2015 (previsão)

Tabela 5.90. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala industrial (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
Fiberight LLC (EUA)	Blairstown (Iowa - EUA)	Lixo sólido municipal	6,0	Bioquímica	- Etapas físicas, químicas e térmicas para separação e esterilização; - Processo SHF.	Em construção.	Final de 2013 (previsão)
Fulcrum Bioenergy (EUA)	Reno (Nevada - EUA)	Lixo sólido municipal	10,5	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol, e deste a etanol.	Em construção.	2014 (previsão)
Enerkem (Canadá)	Edmonton (Alberta - Canadá)	Lixo sólido municipal	10	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol, e deste a etanol.	Em construção.	Final de 2013 (previsão)
Enerkem (Canadá)	Pontotoc (Mississippi - EUA)	Lixo sólido municipal	10	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol, e deste a etanol.	Projeto.	2014 (previsão)
Enerkem (Canadá)	Varennes (Quebec - Canadá)	Lixo sólido municipal	10	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol, e deste a etanol.	Projeto.	2015 (previsão)
American Jianye Greentech (China)	Harbin (Heilongjiang - China)	Lixo sólido municipal	33,5	Termoquímica	n.d.	Em construção. Obras atrasadas.	2013 (previsão)
COFCO/Sinopec (China)	Zhaodong (Heilongjiang - China)	Resíduos da colheita de milho	26	Bioquímica	- Pré-tratamento: hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído; - Processo SSF.	Em construção.	2013 (previsão)

Tabela 5.90. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala industrial (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
Abengoa Bioenergia (Espanha)	Hugoton (Kansas - EUA)	Palha de trigo ou sabugo de milho.	25	Bioquímica	- Pré-tratamento: hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído; - Processo SSF.	Em construção.	Final de 2013 (previsão)
Beta Renewables (Itália)	Crescentino (Itália)	Palha de trigo	13	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Processo SSCF.	Operacional.	2013
Beta Renewables (Itália)	Sampson County (Carolina do Norte - EUA)	Resíduos da colheita de milho	20	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Processo SSCF.	Projeto.	2014 (previsão)
GranBio (Brasil)	São Miguel dos Campos (Alagoas - Brasil)	Palha e bagaço de cana-de-açúcar	22	Bioquímica	Licenciada pela Beta Renewables - Pré-tratamento: explosão com vapor; - Processo SSCF.	Em construção.	Início de 2014 (previsão)
Inbicon (Dinamarca)	Holstebro (Dinamarca)	Palha de trigo	20	Bioquímica	- Pré-tratamento hidrotérmico; - Processo SHF; - Melaço de pentoses é usado para a produção de biogás; - Integração com termelétrica.	Projeto.	2016 (previsão)

Tabela 5.90. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala industrial (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
Great River Energy (EUA)	Jamestown (Dakota do Norte - EUA)	Palha de trigo	10	Bioquímica	Licenciada pela Inbicon - Pré-tratamento hidrotérmico; - Processo SHF; - Melaço de pentoses é usado para a produção de biogás; - Integração com termelétrica; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Projeto.	2015 (previsão)
Borregaard (Noruega)	Sarpsborg (Noruega)	Licor residual da produção de celulose de abeto.	5,29	Bioquímica	- Pré-tratamento com sulfito; - Processo SHF.	Operacional.	1938

A capacidade de produção de etanol 2G em escala industrial é de 18,29 milhões de galões de etanol 2G por ano, por rota bioquímica, somando-se as capacidades das plantas da Borregaard (desde 1938) e da Beta Renewables (2013). A unidade da INEOS Bio, com capacidade para a produção de 8 milhões de galões de etanol 2G por ano por processo híbrido, está sendo comissionada e estará em operação próximos meses.

Considerando que todas as plantas previstas serão finalizadas já que a maioria está em construção e os demais estão em etapa avançada do projeto de engenharia, a capacidade aumentará ainda em 361 milhões de galões por ano, chegando a uma capacidade total de 387,26 milhões de galões por ano até 2015. Do valor total 276,29 milhões de galões por ano serão produzidos por rota bioquímica, 74 milhões de galões por ano por rota termoquímica, 12 milhões de galões por ano por processos híbridos.

5.2.2. Lista de plantas em escala demonstrativa

As plantas em escala demonstrativa sinalizam algumas das possibilidades citadas a seguir:

- Empresas que passaram por esta etapa do escalonamento para garantir o êxito no projeto de plantas em escala industrial e continuam realizando testes nestas unidades para otimização de seus processos;

- Empresas que estão realizando testes para avançar no escalonamento;

- Empresas que utilizam a unidade para demonstrar a tecnologia desenvolvida para fins de licenciamento.

Tabela 5.91. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala demonstrativa.

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
BlueFire Renewables (EUA)	Lancaster (Califórnia - EUA)	Diversas	3,9	Bioquímica	- Hidrólise com solução de ácido sulfúrico concentrado; - Co-fermentação pela bactéria *Zymomonas mobilis recombinante.*	EPC.	n.d.
American Process (EUA)	Alpena (Michigan - EUA)	Resíduos da ind. de papel e celulose	0,7	Bioquímica	"GreenPower+" - Pré-tratamento termoquímico; - Fermentação do hidrolisado hemicelulósico.	Operacional.	2012
American Process (EUA)	Thomaston (Geórgia - EUA)	Diversas	0,3	Bioquímica	"AVAP" - Pré-tratamento com sulfito; - Hidrólise da hemicelulose com vapor; - Processo SHF.	Comissionamento.	2013
BP Biofuels (EUA)	Jennings (Luisiana - EUA)	Diversas	1,4	Bioquímica	- Pré-tratamento: Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído; - Processo SSF.	Operacional.	2009

Tabela 5.91. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala demonstrativa (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (EUA)	Vonore (Tennessee - EUA)	Resíduos da colheita de milho	0,25	Bioquímica	- Pré-tratamento alcalino com amônia; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado.	Operacional.	2008
EdeniQ (EUA)	Onda Verde (São Paulo - Brasil)	Bagaço de cana-de-açúcar	0,37	Bioquímica	- Pré-tratamento mecânico (moinhos coloidais); - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado; - Produção integrada etanol 1G/2G.	EPC.	n.d.
Iogen (Canadá)	Ottawa (Ontário - Canadá)	Diversas	1,0 (nominal); Produziu 0,55 em 10 anos.	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado.	Operacional.	2004
ICM (EUA)	St. Joseph (Missouri - EUA)	Resíduos da colheita de milho e bagaço de sorgo.	0,245	Bioquímica	- Pré-tratamento: n.d.; - Processo SSCF.	Operacional.	2004
Aemetis (EUA)	Butte (Montana - EUA)	Resíduos da colheita de milho	0,160	Bioquímica	- Pré-tratamento mecânico (moinhos coloidais) (licenciado pela EdeniQ); - Processo CBP; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Operacional.	2008
Aemetis (EUA)	Keyes (Califórnia - EUA)	Resíduos da colheita de milho	0,500	Bioquímica	- Pré-tratamento mecânico (moinhos coloidais) (licenciado pela EdeniQ); - Processo CBP; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Em construção.	n.d.
Mascoma (EUA)	Roma (Nova Iorque - EUA)	Resíduos florestais.	0,200	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Processo CBP.	Operacional.	2008

Tabela 5.91. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala demonstrativa (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
LanzaTech (Nova Zelândia)	Xangai (China)	Efluentes gasosos da indústria siderúrgica Baosteel.	0,100	Bioquímica	Fermentação de CO, CO_2 e H_2 por micro-organismos heteroacetogênicos.	Operacional.	2012
LanzaTech (Nova Zelândia)	Caofeidian (China)	Efluentes gasosos da ind. siderúrgica Capital Steel.	0,100	Bioquímica	Fermentação de CO, CO_2 e H_2 por micro-organismos heteroacetogênicos.	Operacional.	2012
LanzaTech (Nova Zelândia)	Aurangabad (Índia)	Lixo sólido municipal.	0,100	Processo híbrido	- Gaseificação do lixo; - Fermentação do gás de síntese por micro-organismos heteroacetogênicos.	n.d.	Final de 2013 (previsão)
Zeachem (EUA)	Boardman (Oregon - EUA)	Resíduos florestais.	0,250	Processo híbrido	- Pré-tratamento químico: n.d.; - Fermentação com micro-organismos homoacetogênicos; - Gaseificação de lignina; - Conversão catalítica do ácido acético a etanol em duas etapas.	Operacional.	2012
Fiberight LLC (EUA)	Lawrenceville (Virginia - EUA)	Lixo sólido municipal	1,0	Bioquímica	- Etapas físicas, químicas e térmicas para separação e esterilização; - Processo SHF.	Operacional	2012
Enerkem (Canadá)	Westbury (Quebec - Canadá)	Lixo sólido municipal	1,3	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol e deste a etanol.	Operacional.	2009
Gulf Coast Energy (EUA)	Livingston (Alabama - EUA)	Resíduos florestais.	0,300	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol e deste a etanol.	Operacional.	2008

Tabela 5.91. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala demonstrativa (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
Woodland Biofuels (Canadá)	Sarnia (Ontário - Canadá)	Resíduos florestais.	0,195	Termoquímica	- Gaseificação do lixo; - Conversão catalítica do gás de síntese a metanol e deste a etanol.	Comissionamento.	2013
Praj Industries (Índia)	n.d.	n.d.	2,64	Bioquímica	- Pré-tratamento: hidrólise com solução de ácido oxálico diluído; - Processo SSF; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Em construção.	n.d.
Abengoa Bioenergia (Espanha)	Babilafuente (Salamanca - Espanha)	Palha de trigo	1,3	Bioquímica	- Pré-tratamento: hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído; - Processo SSF.	Operacional.	2009
Procethol 2G/ Projeto Futurol (França)	Pomacle (França)	Diversas	1,2	Bioquímica	- Pré-tratamento: n.d.; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado.	Projeto.	2015 (previsão)
Clariant (Suíça)	Straubing (Baviera - Alemanha)	Palha de trigo	0,330	Bioquímica	- Pré-tratamento térmico; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado.	Operacional.	2012
TMO Renewables (Inglaterra)	Guildford (Surrey - Inglaterra)	Diversas	n.d.	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado.	Operacional.	2008
TMO Renewables (Inglaterra)	Riga (Letônia)	Lixo sólido municipal (MSW)	n.d.	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado.	Projeto conceitual.	n.d.

Tabela 5.91. Lista de unidades produtoras de etanol 2G em escala demonstrativa (continuação).

Empresa e país de origem	Localização da unidade	Matéria-prima	Capacidade (MMgpy)	Tipo de rota	Tecnologia	Status	Partida
TMO Renewables (Inglaterra)	Cerquilho (São Paulo - Brasil)	Bagaço de cana-de-açúcar	2,64	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Sacarificação e Co-Fermentação em Separado; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Projeto conceitual.	n.d.
Beta Renewables (Itália)	Rivalta (Itália)	Palha de trigo	n.d.	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Processo SSCF.	Operacional.	2009
Inbicon (Dinamarca)	Kalundborg (Vestsjaelland – Dinamarca)	Palha de trigo	1,5	Bioquímica	- Pré-tratamento hidrotérmico; - Processo SHF; - Corrente rica em pentoses não é fermentada.	Operacional.	2009
BioGasol (Dinamarca)	Aakirkeby (Bornholm - Dinamarca)	Resíduos da colheita de milho	1,85	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão úmida; - Processo SHF.	Em construção.	2013 (previsão)
Chempolis (Finlândia)	Oulu (Finlândia)	Diversas	3,7	Bioquímica	- Pré-tratamento: hidrólise com solução de ácido orgânico diluído; - Processo SSF.	Operacional.	2009
ST1 (Finlândia)	Lappeenranta Närpiö Hamina Vantaa Lahti (Finlândia)	Resíduos orgânicos da ind. de alimentos.	0,264 (cada unidade)	Termoquímica	n.d.	Operacionais.	2007 2008 2008 2008 2008
CTC (Brasil)	São Manuel (São Paulo - Brasil)	Bagaço de cana-de-açúcar	0,800	Bioquímica	- Pré-tratamento: explosão com vapor; - Concepção tecnológica: processo SHF ou SSF; - Produção integrada etanol 1G/2G.	Em construção.	2014 (previsão)

A capacidade atual de produção de etanol 2G em escala demonstrativa é de 15,65 milhões de galões por ano.

Considerando que os projetos em andamento serão finalizados já que a maioria está em construção e os demais estão em etapa avançada do projeto de engenharia, a capacidade aumentará ainda em 11,36 milhões de galões por ano, chegando a uma capacidade total de 27,01 milhões de galões por ano até 2015. Do valor total 23,55 milhões de galões por ano serão produzidos por rota bioquímica, 3,11 milhões de galões por ano por rota termoquímica, 0,35 milhões de galões por ano por processos híbridos.

5.3. Identificação de tendências

5.3.1. Quanto ao tipo de rota

Foram consideradas, no total, 35 empresas pelo mundo que apresentaram unidades produtivas ou projetos em andamento para a produção de etanol 2G em escalas demonstrativa ou industrial. Destas, 26 adotaram a rota bioquímica, sendo que 23 desenvolveram suas próprias tecnologias. Seis empresas adotaram a rota termoquímica, enquanto três apostaram em processos híbridos, conforme mostra a Figura 5.33 a seguir.

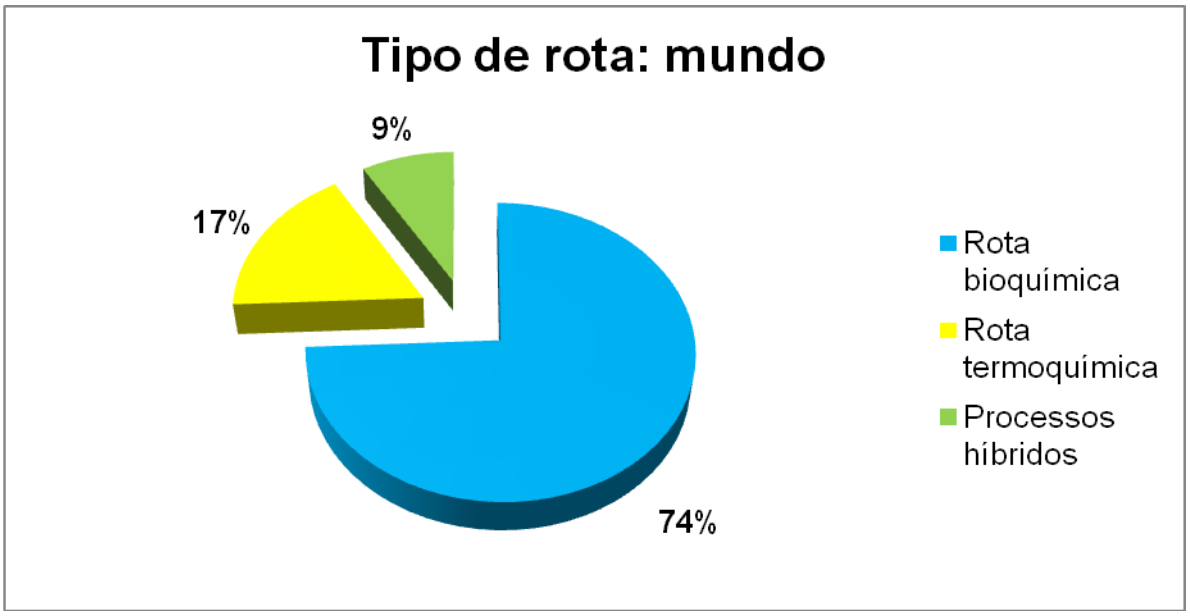

Figura 5.33. Análise qualitativa do tipo de rota utilizada no mundo para a produção de etanol 2G (por empresa). Total de 35 empresas.

Observa-se que 74% das empresas utilizam a rota bioquímica, que é a mais tradicional para a produção deste combustível.

Os gráficos a seguir apresentam tendências regionais:

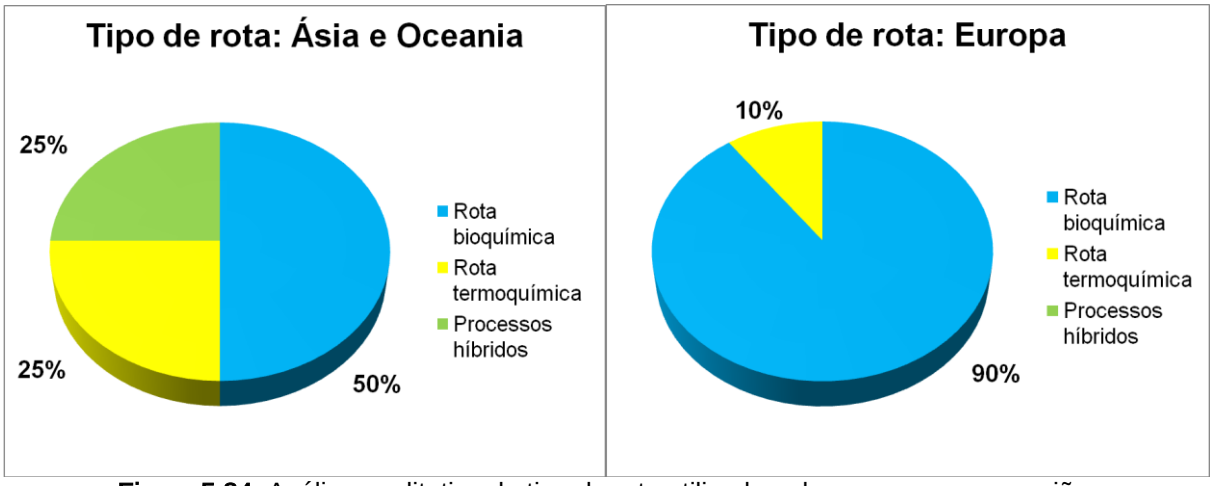

Figura 5.34. Análise qualitativa do tipo de rota utilizada pelas empresas por região. Total de 4 empresas de origem da Ásia-Oceania. Total de 10 empresas europeias.

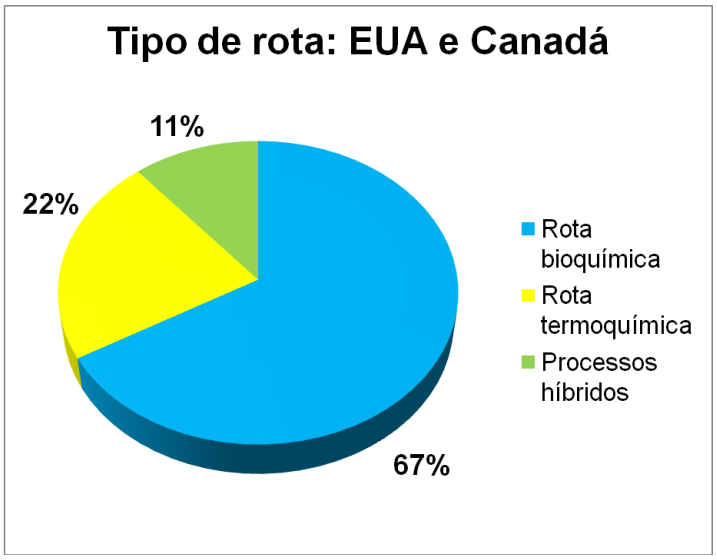

Figura 5.35. Tipo de rota utilizada pelas empresas americanas e canadenses para a produção de etanol 2G (por empresa). Total de 18 empresas.

Na América do Sul, observou-se uma tendência das empresas pelo desenvolvimento ou aquisição de tecnologias referentes à rota bioquímica. Alguns exemplos são a GranBio, o CTC, a Raízen e a Petrobras no Brasil, além da Colbiocel na Colômbia. A razão está no fato destes países já produzirem etanol 1G em larga escala e almejarem a integração destes processos com o etanol 2G.

5.3.2. Quanto ao tipo de matéria-prima utilizada

A opção de uma dada empresa por determinado tipo de matéria-prima depende de muitos fatores e segue tendências regionais de geração de resíduos, questões de logística, adaptação do pré-tratamento à tecnologia (rota bioquímica), dentre outros.

Considerando as plantas em operação, em construção e os projetos em andamento, nesta subseção foram construídos tabelas e gráficos, que quantificam o número de plantas que utilizam determinado tipo de matéria-prima para a identificação de tendências regionais, dependendo do tipo de rota utilizada.

A Tabela 5.92 a seguir apresenta os dados obtidos da rota bioquímica:

Tabela 5.92. Matérias-primas utilizadas pelas empresas que produzem etanol 2G por rota bioquímica.

Localização das plantas	Tipo de matéria-prima	Número de plantas
Estados Unidos	Resíduos da colheita de milho	8
Estados Unidos	Resíduos florestais	3
Estados Unidos	Palha de trigo	2
Estados Unidos	Bagaço de sorgo	1
Estados Unidos	Lixo sólido municipal (MSW)	2
Estados Unidos	Resíduos da ind. de papel e celulose	1
Estados Unidos	Diversas	4
Canadá	Bagaço de cana-de-açúcar	1
Canadá	Diversas	1
China	Resíduos da colheita de milho	1
Índia	n.d.	1
Itália	Palha de trigo	2
Espanha	Palha de trigo	1
Alemanha	Palha de trigo	1
Inglaterra	Diversas	1
França	Diversas	1
Dinamarca	Palha de trigo	2
Dinamarca	Resíduos da colheita de milho	1
Noruega	Resíduos da ind. de papel e celulose	1
Finlândia	Diversas	1
Brasil	Bagaço de cana-de-açúcar	5

O gráfico a seguir apresenta o panorama regional de utilização de matérias-primas para a rota bioquímica nos Estados Unidos e no Canadá:

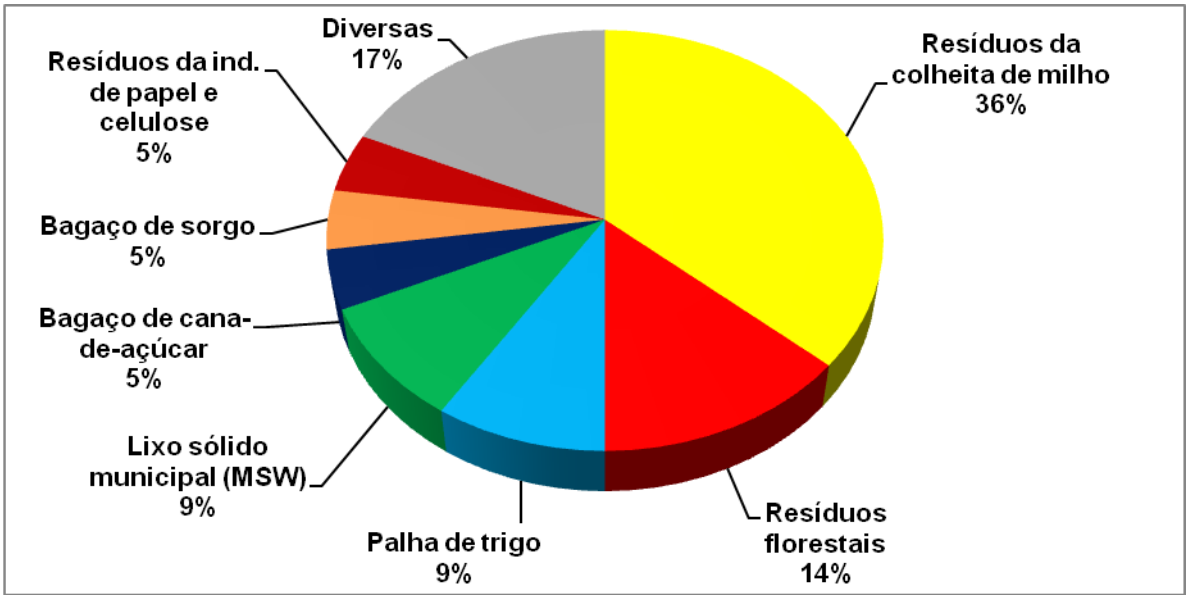

Figura 5.36. Matérias-primas utilizadas nas unidades produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Estados Unidos e Canadá.

Os resíduos da colheita de milho são a principal matéria-prima, devido à tradição da região nesta cultura e na produção de etanol 1G a partir dos grãos. Os resíduos florestais também tem participação significativa, devido às intensas atividades de exploração de madeira e celulose, principalmente no Canadá e no norte dos Estados Unidos. Juntos, esses dois tipos de matérias-primas representam metade do utilizado (50%).

A utilização do lixo sólido municipal (MSW) para a produção de etanol 2G por rota bioquímica não é comum, sendo utilizado apenas pela empresa Fiberight. O bagaço de sorgo tem potencial para ser usado por algumas empresas que produzem etanol 1G usando as frações sacarínea e amilácea deste vegetal. A palha de trigo é utilizada por empresas europeias que instalaram unidades nos Estados Unidos buscando ampliar mercado. O bagaço de cana-de-açúcar tem sido usado pela empresa canadense Iogen para a realização de testes em sua planta demonstrativa, já que esta empresa licenciou tecnologia para a brasileira Raízen Group. O termo “diversas” representa unidades com flexibilidade operacional para o processamento de mais de um tipo de matéria-prima.

O gráfico a seguir apresenta o panorama regional de utilização de matérias-primas para a rota bioquímica na Europa:

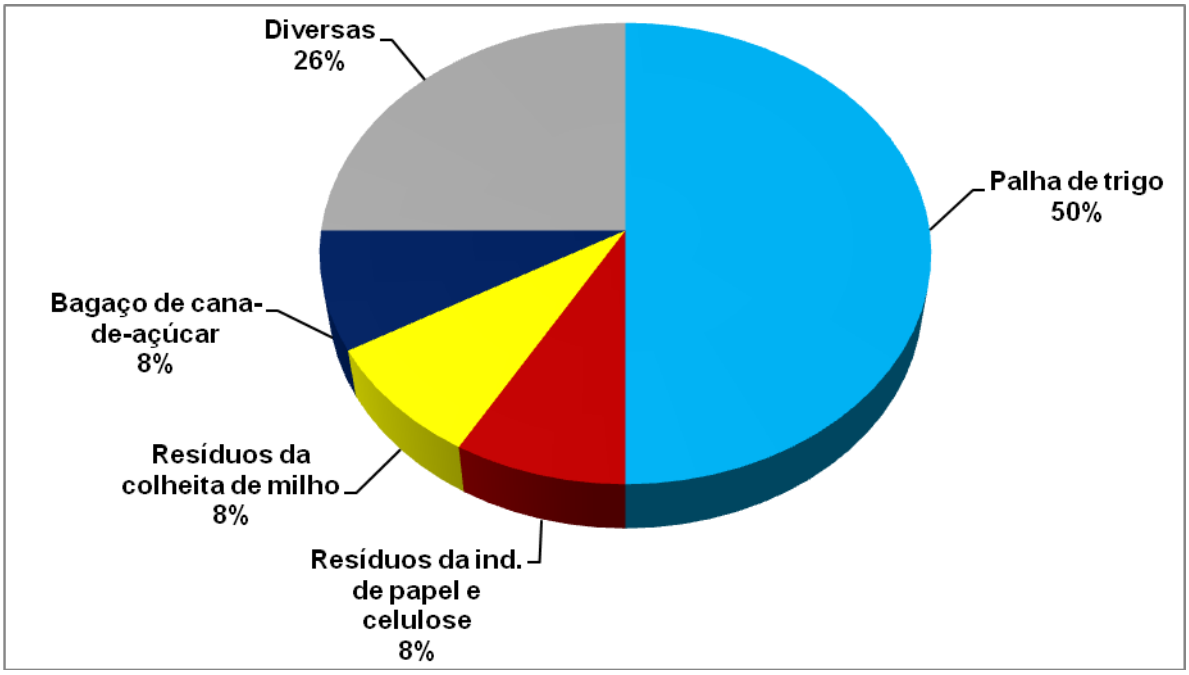

Figura 5.37. Matérias-primas utilizadas nas unidades produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Europa.

A palha de trigo é, de forma destacada, a principal matéria-prima para a produção de etanol 2G por rota bioquímica na Europa. Os resíduos da indústria de papel e celulose são comuns na região da Fin-Escandinávia, devido às intensas atividades de exploração de madeira e celulose. A empresa inglesa TMO Renewables tem realizado testes com bagaço de cana-de-açúcar para a instalação de uma unidade em escala demonstrativa no Brasil. Observa-se menor diversificação de matérias-primas em relação à região de Estados Unidos e Canadá.

Há poucas empresas produtoras em larga escala na Ásia, não sendo possível chegar a conclusões com relação a tendências de utilização de matérias-primas.

Quanto ao Brasil, todas as empresas utilizam o bagaço e, ocasionalmente a palha de cana-de-açúcar, como matéria-prima para a produção de etanol 2G por rota bioquímica. Esta é uma tendência nacional, já que o caldo de cana-de-açúcar é usado há décadas no país para a produção de etanol 1G, além do interesse na integração entre as gerações.

Os tipos de matérias-primas utilizados na rota termoquímica e nos processos híbridos são os mesmos, já que a maioria dos processos híbridos é iniciada com uma etapa de gaseificação. A Tabela 5.93 a seguir apresenta as matérias-primas utilizadas nestes processos:

Tabela 5.93. Matérias-primas utilizadas pelas empresas que produzem etanol 2G por rota termoquímica ou processos híbridos.

Localização das plantas	Tipo de matéria-prima	Número de plantas
Estados Unidos	Resíduos florestais	4
Estados Unidos	Lixo sólido municipal (MSW)	2
Estados Unidos	Diversas	1
Canadá	Resíduos florestais	1
Canadá	Lixo sólido municipal (MSW)	3
China	Lixo sólido municipal (MSW)	1
Índia	Lixo sólido municipal (MSW)	1
Finlândia	Resíduos orgânicos da ind. de alimentos	5

O gráfico a seguir apresenta o panorama de utilização de matérias-primas para a rota termoquímica ou processos híbridos nos Estados Unidos e no Canadá:

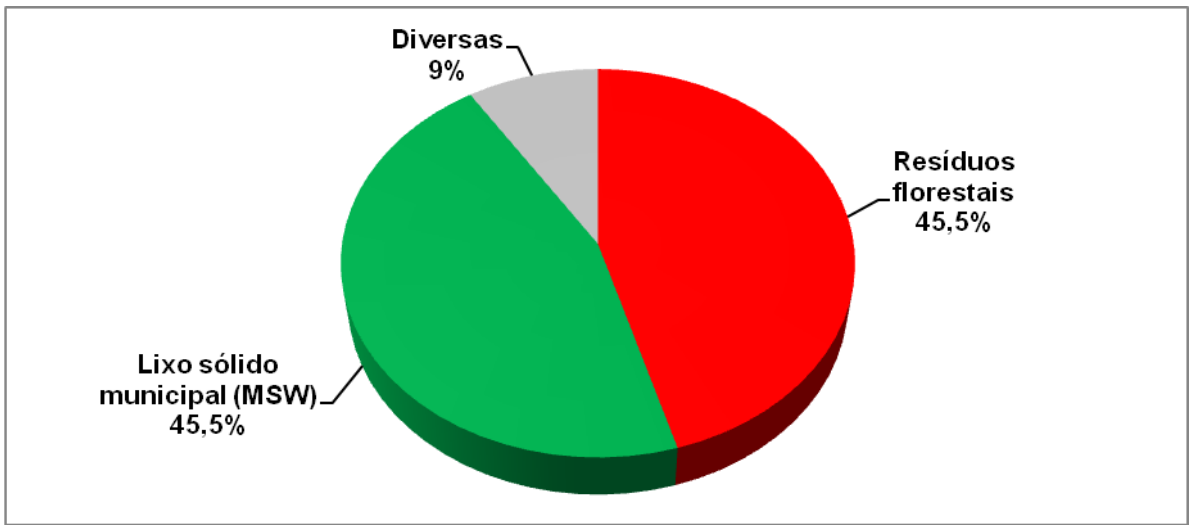

Figura 5.38. Matérias-primas utilizadas nas unidades produtoras de etanol 2G por rota termoquímica ou por processos híbridos: Estados Unidos e Canadá.

Os processos de gaseificação já foram testados por muitos anos para diversos tipos de matérias-primas. Entretanto, a tabela e o gráfico mostram que a

competitividade frente à rota bioquímica só é conseguida ao utilizar resíduos florestais ou lixo sólido municipal (MSW).

A gaseificação do lixo sólido municipal (MSW) é uma tendência mundial por razões ambientais, designando uma função mais nobre ao material poluidor para a geração de combustíveis e energia. Além disso, é uma matéria-prima sem custos e gerada continuamente e abundantemente. A produção de etanol 2G por rota termoquímica e por processos híbridos é mais competitiva que por rota bioquímica usando este tipo de matéria-prima. Isto porque a rota bioquímica demanda várias etapas de tratamento, separação e esterilização, que oneram o processo.

Os resíduos florestais são materiais que apresentam algumas características que provocam menos problemas nos processos de gaseificação em comparação com outras biomassas de composição lignocelulósica. Características desejáveis são: elevada capacidade calorífica, baixa reatividade, baixo teor de água, além de facilidade de cominuição, características favoráveis à transferência de calor. Madeira é historicamente usada para a geração de calor e energia (CRUZ, 2012).

Foram identificadas 2 plantas na Ásia usando lixo sólido municipal (MSW), mostrando que existe uma tendência mundial de gaseificação desta matéria-prima.

A utilização de resíduos florestais tem potencial de crescimento na Europa, particularmente na região da Fin-Escandinávia, devido às intensas atividades de exploração de madeira e celulose. A empresa finlandesa ST1 possui 5 plantas em escala demonstrativa que usam resíduos orgânicos da indústria de alimentos para a produção de etanol 2G por rota termoquímica. A mesma empresa desenvolve tecnologias para a utilização de resíduos florestais e aproveitamento do potencial da região.

5.3.3. Quanto ao tipo de pré-tratamento

A Tabela 5.94 a seguir apresenta e quantifica os pré-tratamentos utilizados pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica citadas neste trabalho. As empresas destacadas em negrito desenvolveram suas próprias tecnologias. As matérias-primas em negrito representam tendências identificadas para um determinado tipo de pré-tratamento:

Tabela 5.94. Lista de tecnologias de pré-tratamento utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica.

Tipo de pré-tratamento	Número de empresas	Empresas e respectivos países de origem	Matérias-primas utilizadas
Pré-tratamento mecânico/biológico. Uso de moinhos coloidais.	2	**Edeniq (EUA),** Aemetis (EUA).	- **Resíduos da colheita de milho**; - Bagaço de cana-de-açúcar.
Pré-tratamento hidrotérmico (“Liquid Hot Water”).	2	**Inbicon (Dinamarca),** Great River Energy (EUA).	- **Palha de trigo**; - Bagaço de cana-de-açúcar.
Explosão com vapor (“Steam Explosion”).	6	**Iogen Corporation (Canadá), Mascoma (EUA), TMO Renewables (Inglaterra), Beta Renewables (Itália),** GranBio (Brasil), Raízen Group (Brasil).	- Bagaço de cana-de-açúcar; - Resíduos florestais; - Palha de trigo.
Explosão com vapor catalisada.	2	**Poet-DSM (EUA) CTC (Brasil)**	- Resíduos da colheita de milho; - Bagaço de cana-de-açúcar.
Explosão úmida (“Wet Explosion”).	1	**BioGasol (Dinamarca)**	- Resíduos da colheita de milho.
Hidrólise com solução de ácido sulfúrico concentrado.	1	**BlueFire Renewables (EUA)**	- Resíduos florestais; - Diversas.
Hidrólise com solução de ácido sulfúrico diluído.	4	**American Process (EUA),** BP Biofuels (EUA), **COFCO/Sinopec (China), Abengoa Bioenergia (Espanha).**	- Resíduos da ind. de papel e celulose; - Resíduos da colheita de milho; - Palha de trigo; - Bagaço de cana-de-açúcar.
Hidrólise com solução de ácido orgânico diluído.	2	**Praj Industries (Índia), Chempolis (Finlândia).**	- Diversas;
Pré-tratamento com sulfito (“SPORL”).	2	**American Process (EUA), Borregaard (Noruega).**	- **Resíduos da ind. de papel e celulose**.
Pré-tratamento alcalino.	1	**DuPont Danisco, Cellulosic Ethanol (EUA).**	- Resíduos da colheita de milho.
Não divulgado.	3	ICM (EUA), Clariant (Suíça), Procethol 2G/Futurol (França).	-
Não requer ou não realiza pré-tratamento.	1	Fiberight LLC (EUA)	- **Lixo sólido municipal**.

A Figura 5.39 a seguir ilustra os dados da Tabela 5.94:

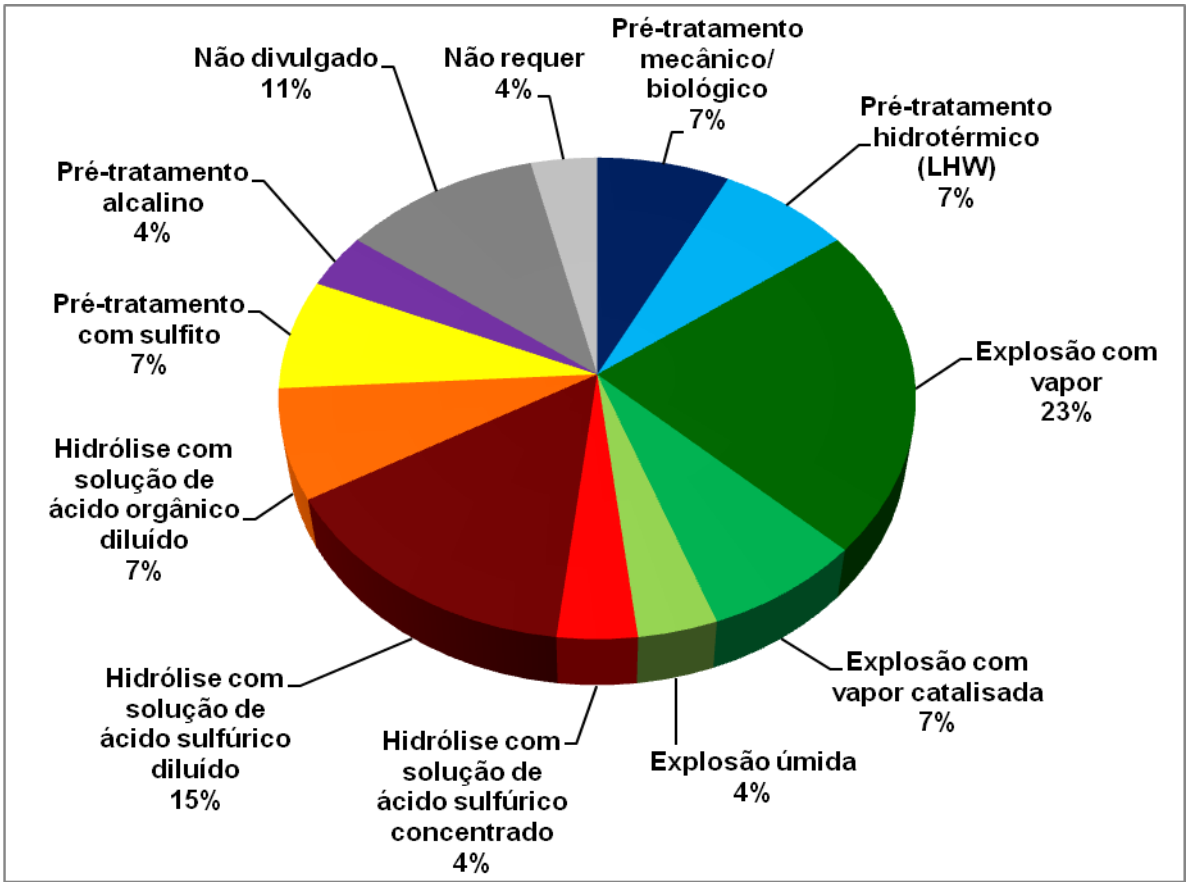

Figura 5.39. Tipos de pré-tratamento utilizados pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica citadas neste trabalho.

Observa-se que há grande diversidade de tipos de pré-tratamento utilizados. Entretanto, deve-se destacar que os mais utilizados são a explosão com vapor e suas variações (catalisada ou úmida) com 9 empresas (34% do total) e os pré-tratamentos com solução de ácido diluído, que totalizam 6 empresas (22% do total), sendo que 4 empresas usam ácido sulfúrico e 2 empresas usam ácidos orgânicos (como o ácido oxálico, o ácido acético, dentre outros). Os pré-tratamentos com sulfito são utilizados por empresas que utilizam matérias-primas com baixo teor de lignina, como resíduos da indústria de papel e celulose, com a vantagem do compartilhamento de equipamentos com este setor. Apesar de a literatura considerar que os pré-tratamentos biológicos são de difícil aplicação devido ao elevado custo das enzimas, observa-se que as empresas EdeniQ e Aemetis adotaram esta estratégia combinada ao uso de moinhos coloidais. Outros tipos de pré-tratamentos são pouco utilizados.

Observa-se também que não há tendências regionais neste tema, ou seja, a distribuição de tipos de pré-tratamento é praticamente homogênea em continentes distintos.

5.3.4. Quanto às enzimas

A Tabela 5.95 a seguir apresenta e quantifica os tipos de estratégias para a utilização de enzimas nos processos desenvolvidos pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica:

Tabela 5.95. Estratégias das 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica para a utilização de enzimas.

Perfil	Número de empresas	Empresas e respectivos países de origem
Utilizam preparados comerciais.	8	DDCE (EUA), ICM (EUA), Fiberight LLC (EUA), Praj Industries (Índia), Beta Renewables (Itália), GranBio (Brasil), Inbicon (Dinamarca), Great River Energy (EUA).
Produção de enzimas *in situ* por micro-organismos naturalmente ocorrentes.	2	BP Biofuels (EUA), COFCO/Sinopec (China).
Produção de enzimas *in situ* por micro-organismos geneticamente modificados.	2	EdeniQ (EUA), Abengoa Bioenergia (EUA).
Produção de enzimas *in situ* (não especificado).	6	Poet-DSM (EUA), Iogen (Canadá), Raízen (Brasil), Clariant (Suíça), Borregaard (Noruega), Procethol 2G/Projeto Futurol (França).
Bioprocesso Consolidado (CBP).	2	Aemetis (EUA), Mascoma (EUA).
Não utilizam enzimas.	2	BlueFire Renewables (EUA), American Process (EUA).
Não divulgado.	5	American Process (EUA), TMO Renewables (Inglaterra), BioGasol (Dinamarca), Chempolis (Finlândia), CTC (Brasil).

A Figura 5.40 a seguir ilustra os dados da Tabela 5.95:

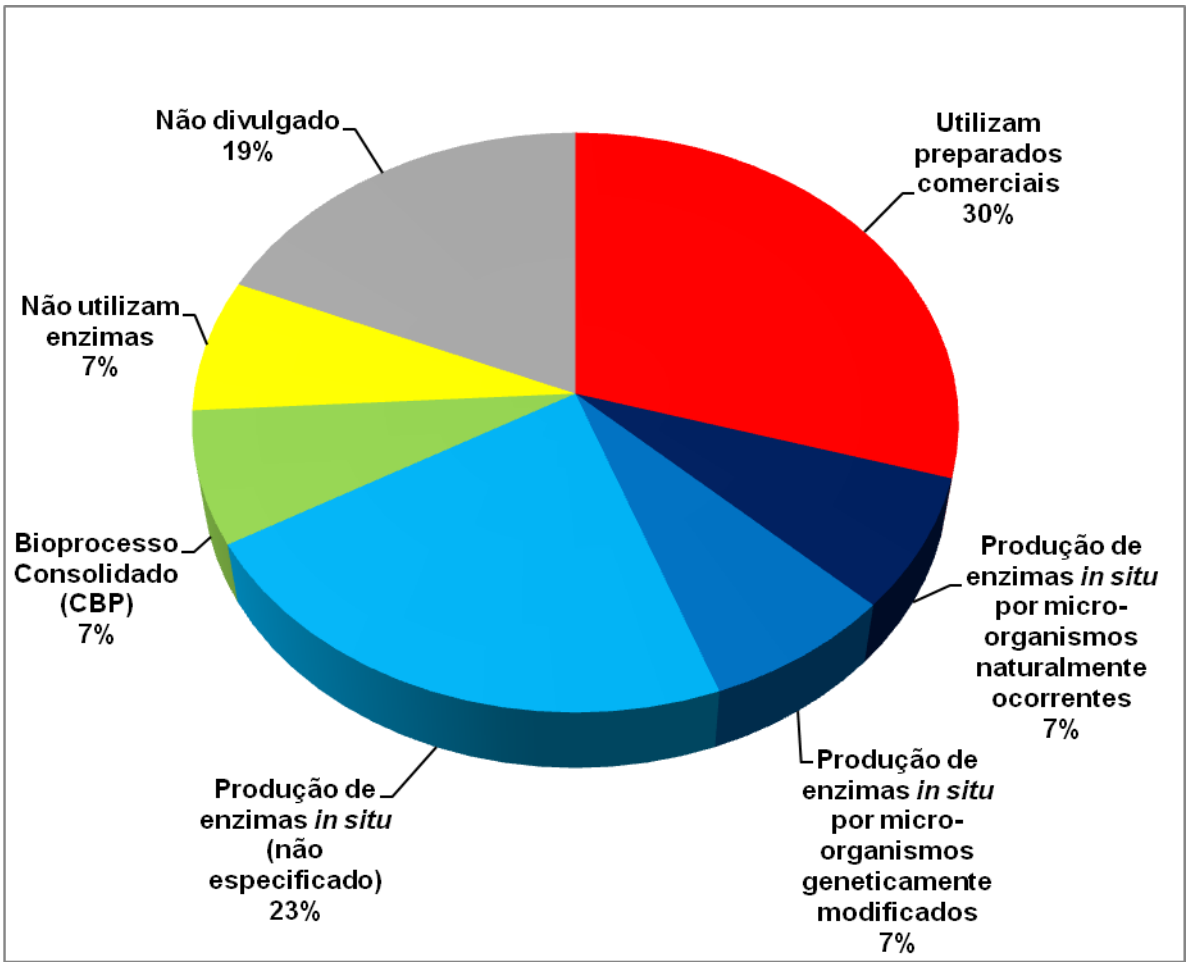

Figura 5.40. Estratégias das 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica para a utilização de enzimas.

A hidrólise enzimática é uma etapa fundamental para a competitividade do etanol 2G. A produção dos preparados enzimáticos *in situ* é uma alternativa para a redução do custo final do produto. Pelas informações divulgadas, observa-se que há um equilíbrio entre empresas que produzem as suas próprias enzimas (37% do total) e as que utilizam preparados comerciais (30% do total).

A BP Biofuels e a COFCO/Sinopec produzem suas próprias enzimas *in situ* utilizando o fungo filamentoso *Trichoderma reesei*. A EdeniQ possui uma patente concedida relacionada à modificação genética de uma levedura (não especificada) para a produção de enzimas, que é utilizada em seus processos. A Abengoa

Bioenergia licenciou uma levedura recombinante (não especificada) desenvolvida pela Dyatic para a produção de enzimas *in situ*.

Muitas empresas não divulgam e não deixam claro em suas patentes se utilizam micro-organismos naturalmente ocorrentes ou geneticamente modificados, quando produzem suas próprias enzimas. Estas empresas estão quantificadas em "Produção de enzimas *in situ* (não especificado)".

No caso das empresas que adotaram o Bioprocesso Consolidado (CBP) como concepção tecnológica (Aemetis e Mascoma), a produção de enzimas é realizada pelo mesmo micro-organismo que realiza a co-fermentação de pentoses e hexoses.

Há dois casos nos quais as empresas não utilizam enzimas. A BlueFire Renewables realiza hidrólise com solução de ácido forte concentrado. Por sua vez, no processo "*GreenPower+*" da American Process, após o pré-tratamento ocorre fermentação do hidrolisado hemicelulósico para a produção de etanol e recuperação da celulose e da lignina para outras finalidades.

5.3.5. Quanto à concepção tecnológica do processo

A Tabela 5.96 a seguir quantifica as concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica. Pode-se observar que os processos mais intensivos em tecnologia, como o Bioprocesso Consolidado, apresentam o menor número de empresas:

Tabela 5.96. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica.

Concepção tecnológica do processo	Número de empresas
Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF).	6
Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).	5
Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF).	3
Bioprocesso Consolidado (CBP).	2
Hidrólise e Co-Fermentação em Separado.	9
Outros (fermentação apenas do hidrolisado hemicelulósico).	1
Não divulgado.	1

A Figura 5.41 a seguir ilustra os dados da Tabela 5.96:

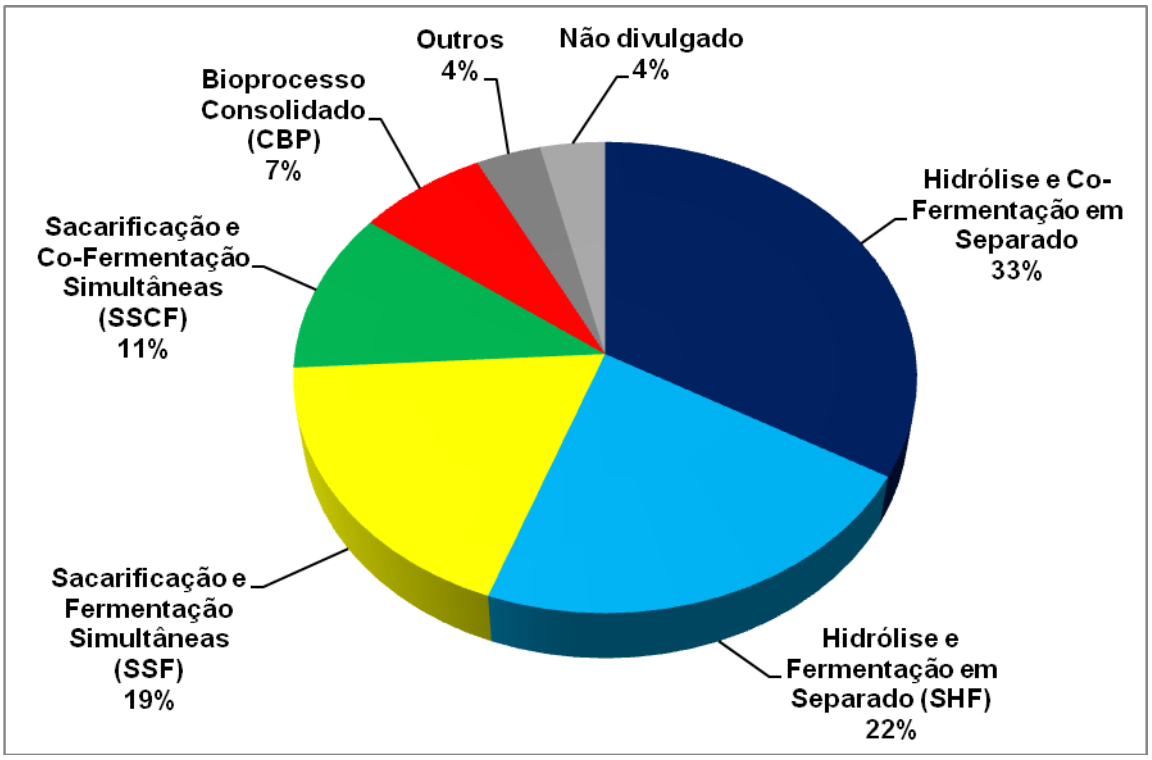

Figura 5.41. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas 26 empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica citadas neste trabalho.

Apesar de muitos trabalhos na literatura sugerirem a realização da hidrólise enzimática simultaneamente à fermentação e processos cada vez mais integrados, o gráfico mostra que mais da metade das empresas no mundo realiza a hidrólise enzimática separadamente à fermentação, utilizando micro-organismos recombinantes para a co-fermentação de pentoses e hexoses, ou realizando esta etapa separadamente (SHF) (55% do total). Isto mostra que após anos de pesquisa e desenvolvimento, muitas empresas concluíram que os efeitos inibitórios na etapa de hidrólise enzimática não são tão severos, tornando processos deste tipo competitivos devido à simplicidade e à possibilidade de produção de outros bioprodutos com os açúcares gerados (SANTA ANNA, 2013; PEREIRA JR., 2013).

A concepção tecnológica de processo mais adotada foi a Hidrólise e Co-Fermentação em Separado (33% do total), sinalizando uma tendência da simplificação da etapa de hidrólise enzimática combinada à integração da fermentação de pentoses e hexoses em etapa única.

Segundo Santa Anna (2013) e Pereira Jr. (2013), algumas considerações podem ser feitas para elucidar o sucesso desta estratégia de processamento:

- Há o interesse por parte de várias empresas na produção intermediária de um xarope de açúcares. Neste caso, as biorrefinarias ficam com flexibilidade para a utilização destes açúcares para a produção de outros bioprodutos, como os ácidos orgânicos (principal motivo);

- Processos que realizam a hidrólise enzimática simultaneamente à fermentação (ou co-fermentação) apresentam grande dificuldade de recuperação e recirculação de células, que estão misturadas a outros sólidos;

- O efeito da inibição pelo produto nos processos de hidrólise enzimática não impede o processo de ser economicamente competitivo;

- Os biorreatores atualmente fabricados não estão preparados para realizar fermentação com sólidos em suspensão.

O gráfico também mostra que mais da metade das empresas trabalha com micro-organismos geneticamente modificados (51% do total).

A Tabela 5.97 a seguir mostra o panorama nos Estados Unidos e no Canadá:

Tabela 5.97. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas americanas e canadenses produtoras de etanol 2G por rota bioquímica.

Concepção tecnológica do processo	Número de empresas	Empresas e respectivos países de origem
Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF)	3	American Process (EUA), Fiberight (EUA), Great River Energy (EUA).
Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)	1	BP Biofuels (EUA).
Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF)	1	ICM (EUA).
Hidrólise e Co-Fermentação em Separado	5	BlueFire Renewables (EUA), Poet-DSM (EUA), DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (EUA), EdeniQ (EUA), Iogen Corporation (Canadá).
Bioprocesso Consolidado (CBP)	2	Aemetis (EUA), Mascoma (EUA).
Outros (fermentação apenas do hidrolisado hemicelulósico).	1	American Process (EUA).

A Figura 5.42 a seguir ilustra os dados da Tabela 5.97:

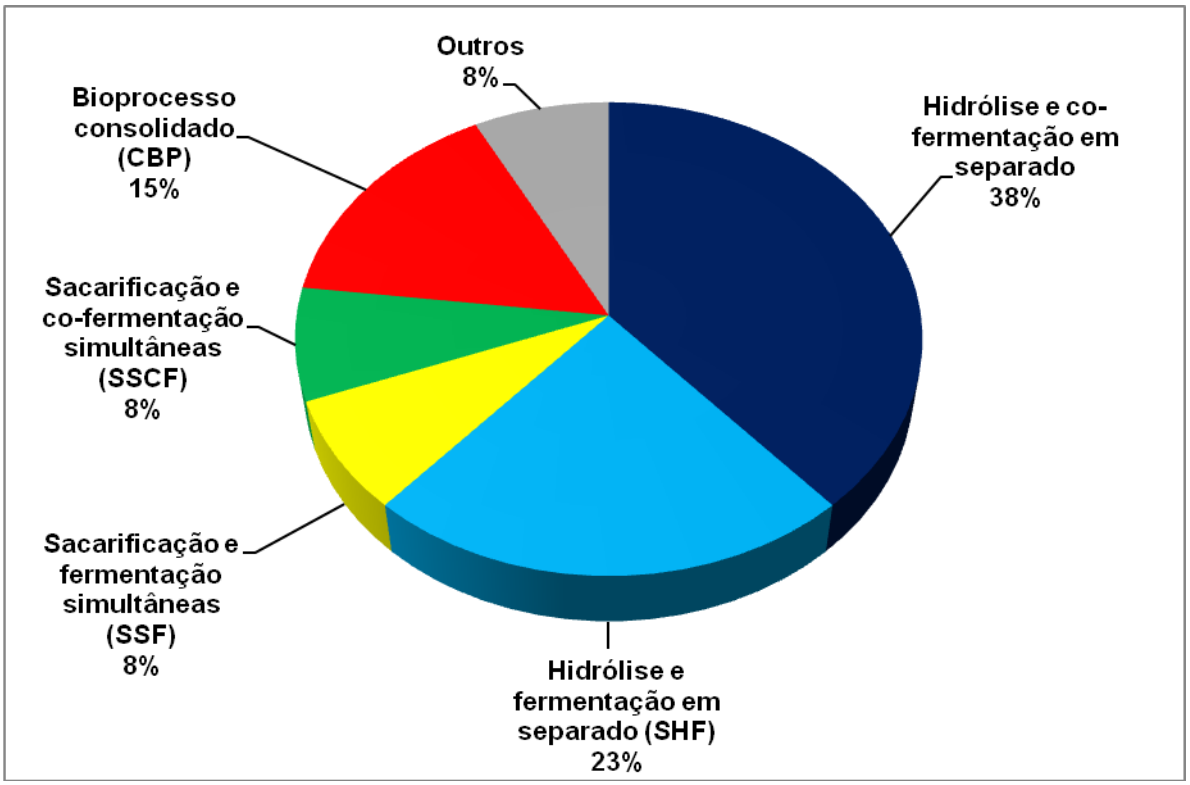

Figura 5.42. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Estados Unidos e Canadá.

Nos Estados Unidos e no Canadá, são observadas as mesmas tendências do gráfico com o panorama mundial. Isto ocorre, pois a maioria das empresas produtoras é de origem destes países.

A participação das empresas que realizam a hidrólise enzimática separadamente da fermentação é de 61%. Nesses países, as empresas são as que mais recebem subsídios e incentivos do governo para pesquisa e desenvolvimento. Por isso, são as que mais desenvolvem processos com micro-organismos geneticamente modificados (61%), que mostra ser outra tendência a se estabelecer. Também se pode observar que a região apresenta considerável número de empresas que desenvolveram tecnologias mais avançadas, como o Bioprocesso Consolidado.

A Tabela 5.98 a seguir mostra o panorama na Europa:

Tabela 5.98. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas europeias produtoras de etanol 2G por rota bioquímica.

Concepção tecnológica do processo	Número de empresas	Empresas e respectivos países de origem
Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF)	3	Inbicon (Dinamarca), BioGasol (Dinamarca), Borregaard (Noruega).
Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)	2	Abengoa Bioenergia (Espanha), Chempolis (Finlândia).
Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF)	1	Beta Renewables (Itália)
Hidrólise e Co-Fermentação em Separado	3	Clariant (Suíça), TMO Renewables (Inglaterra), Procethol 2G/Projeto Futurol (França).
Bioprocesso Consolidado (CBP)	0	-

A Figura 5.43 a seguir ilustra os dados da Tabela 5.98:

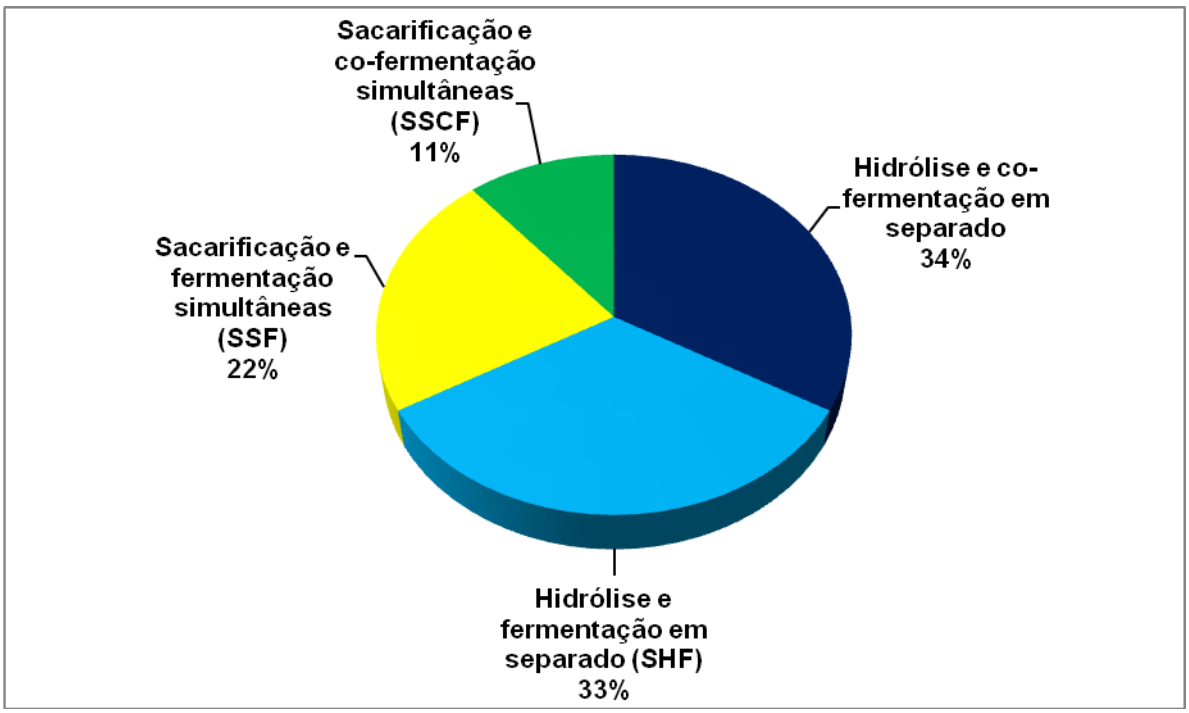

Figura 5.43. Concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica: Europa.

Mais da metade das empresas de origem europeia realizam a hidrólise enzimática separadamente da fermentação (67% do total). Entretanto, o continente não tem tradição na produção de etanol em larga escala e recebeu menos subsídios e incentivos governamentais, apresentando menos empresas com concepções tecnológicas mais avançadas. Apenas 45% das empresas (menos da metade) desenvolveram processos com a utilização de micro-organismos recombinantes.

Foram localizadas apenas 2 empresas de origem asiática produzindo ou desenvolvendo projetos em larga escala (COFCO/Sinopec e Praj Industries). Ambas adotaram a Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF).

O Brasil não conseguiu avançar no escalonamento de seus processos na mesma velocidade que o resto do mundo. A Tabela 5.99 a seguir apresenta os principais projetos para a produção de etanol 2G em larga escala e respectivas concepções tecnológicas adotadas pelas empresas brasileiras:

Tabela 5.99. Projetos e respectivas concepções tecnológicas de processo utilizadas pelas empresas brasileiras para a produção de etanol 2G por rota bioquímica.

Empresa brasileira	Empresa parceira	Concepção tecnológica do processo	Andamento do projeto
GranBio	Beta Renewables (Itália) (licenciamento)	Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF)	Escala industrial. Partida prevista para início de 2014.
CTC	Usina São Manoel	Não confirmado (SHF ou SSF).	Escala demonstrativa. Partida prevista para 2014.
Raízen Group	Iogen Corporation (Canadá) (licenciamento)	Hidrólise e Co-Fermentação em Separado	Escala industrial. Partida prevista para 2014.
Usina Vale	EdeniQ (EUA)	Hidrólise e Co-Fermentação em Separado	Escala demonstrativa. Parceria entre empresas. EPC
Usina Santa Maria Cerquilho (associada à Copersucar)	TMO Renewables (Inglaterra)	Hidrólise e Co-Fermentação em Separado	Parceria entre empresas. Não divulgado andamento do projeto.
Petrobras	Blue Sugars (EUA)	Hidrólise e Co-Fermentação em Separado	Interrompido devido à falência da Blue Sugars.

Pode-se destacar o interesse das empresas brasileiras em produzir etanol 2G usando micro-organismos geneticamente modificados para a co-fermentação de pentoses e hexoses (à exceção do CTC).

Deve-se ressaltar que a produção em escala comercial no Brasil deve atender a normas de biossegurança para a operação das unidades fabris.

5.3.6. Quanto às empresas

Devido ao caráter dinâmico do meio empresarial, foi observada uma mudança no cenário das empresas que atuam no ramo em relação ao ano de 2010. Muitas empresas que investiram no etanol 2G até este ano, como citado por Schlittler (2012), abandonaram o negócio ou não avançaram no escalonamento por não conseguirem criar um processo competitivo frente às empresas concorrentes. Algumas dessas empresas são: Catchlight Energy, Cargill, Citrus Energy LLC, Colusa Biomass Energy Corporation, Globex Inc., Pacific Ethanol, Pure Energy Corporation, Pure Vision, Verenium, Marubeni Corp., BioEthanol Japan. Outras abandonaram o negócio por motivo de falência ou falta de recursos. Algumas dessas empresas são: Qteros, Range Fuels, Blue Sugars e Sekab. Em contrapartida, outras empresas entraram no negócio ou avançaram significativamente no escalonamento de seus processos neste período, como a BP Biofuels, ICM, LanzaTech, Fiberight e TMO. Há casos de licenciamento de tecnologia, com destaque para a GranBio, Raízen Group e Great River Energy.

Várias empresas americanas estão comprovando que a utilização de micro-organismos recombinantes na etapa de fermentação é vantajosa (BlueFire Renewables, Poet-DSM Advanced Biofuels, DuPont Danisco Cellulosic Ethanol, EdeniQ, ICM), pois estão avançando com sucesso no escalonamento e chegando à escala industrial. Por isso, muitas das empresas que haviam desenvolvido processo SSF abandonaram o negócio temendo não conseguirem ser competitivas (Catchlight Energy, Cargill, Citrus Energy LLC, Colusa Biomass Energy Corporation, Globex Inc., Pacific Ethanol, Pure Energy Corporation, Pure Vision, Verenium). As empresas BP Biofuels e Lignol Innovations também apostaram nesta concepção tecnológica e estão hesitantes em construir plantas em escala industrial.

A maior dificuldade da pesquisa realizada foi apurar a veracidade das informações, evitando assim a propagação de especulações tendenciosas. Por isso, foram divulgadas neste trabalho informações obtidas em fontes confiáveis de informação, como por exemplo, dados publicados pela IEA, AEC, USDOE, USDA, e as principais revistas dos produtores internacionais de etanol, como Ethanol Producer Magazine, Biomass Magazine e Biofuels Digest. Para dar maior respaldo às informações divulgadas, muitas vezes a mesma informação foi citada por várias referências bibliográficas.

5.3.7. Panorama mundial do desenvolvimento do etanol 2G

Em todo o mundo, as empresas buscam investidores privados para viabilizar a construção de suas unidades. É muito comum a participação de agências de capital de risco. A Khosla Ventures é uma das referências, já que tem participação em várias empresas.

Os Estados Unidos é o país com maior número de empresas (15 no total) e com as tecnologias mais avançadas. O modelo de desenvolvimento do etanol 2G no país é referência para o resto do mundo por ter participação conjunta dos setores público e privado. Deve-se destacar que este desenvolvimento foi fortemente incentivado pelo governo, através de robustos subsídios e financiamentos do USDOE.

A Europa apresentou grande desenvolvimento no setor. Entretanto, não há grande mercado consumidor para o etanol no continente. A estratégia das empresas tem sido desenvolver tecnologia até a escala demonstrativa em seus países, buscando licenciar tecnologia ou instalar unidades em escala industrial em países com maior mercado consumidor, como os Estados Unidos e no continente asiático. Há exceções, como a empresa Beta Renewables que possui uma planta em escala industrial em operação na Itália, cuja produção tem sido exportada para países vizinhos.

Na Ásia há uma demanda muito grande por alimentos devido ao tamanho de sua população, além da escassez de água e de terras cultiváveis. Portanto, o continente tem pouca tradição na produção de etanol 1G, pois a produção de combustíveis e energia não pode competir com a produção de alimentos (devem ser

complementares). Sendo assim, há tendência de crescimento da produção de etanol 2G (HOCHARD, 2009). Deve-se ressaltar que há algumas exceções como a empresa Praj Industries (Índia), que é licenciadora de plantas de etanol 1G no mundo inteiro. A China, impulsionada pelo seu acelerado crescimento econômico pode ser um dos países produtores no médio prazo. Deve-se ressaltar que o país tem sido alvo de empresas que já possuem tecnologia desenvolvida, como o LanzaTech e a BlueFire Renewables.

Gnansounou e Dauriat (2010) preveem que alguns países que ainda realizam pesquisa e desenvolvimento provavelmente conseguirão desenvolver suas próprias tecnologias, mesmo com atraso em relação à América do Norte e Europa. Os países citados como os principais são Brasil, Índia e Austrália. A aposta na Austrália é devido ao grande investimento em pesquisa e desenvolvimento do país no setor.

A Colômbia é outro país com grande interesse na produção de etanol 2G. Algumas especulações podem ser observadas com relação ao licenciamento de tecnologia da Beta Renewables pela empresa Colbiocel, assim como já citado no corpo deste trabalho (COLBIOCEL, 2013; BETA RENEWABLES, 2012b; CHEMTEX, 2011; LOZOWSKI, 2011; YANEVA, 2011). Assim como o Brasil, a Colômbia possui produção estabelecida de etanol 1G com 13 unidades fabris em operação (PEREIRA JR., 2013).

5.3.8. A situação do Brasil

A produção de etanol 2G integrada com a produção de etanol 1G no Brasil é fundamental e estratégica para que o país não perca competitividade no setor. O avanço defasado no escalonamento foi previsto por Pereira Jr. *et al.* (2010). Mesmo com este cenário, um avanço tardio no escalonamento é previsto. A GranBio, o CTC e a Petrobras são as principais empresas envolvidas.

O BNDES (PAISS) tem importância fundamental para o desenvolvimento do etanol 2G e bioprodutos no país. Vários projetos para pesquisa, produção e construção de biorrefinarias foram aprovados no processo de seleção do PAISS e o desenvolvimento no tema será realizado com incentivos financeiros através de subsídios e créditos.

Por outro lado, segundo Barbosa (2012) o governo brasileiro tem adotado medidas extremamente desfavoráveis à competitividade do etanol frente aos combustíveis fósseis, “mascarando” o preço da gasolina, com o objetivo de conter “artificialmente” a inflação. Com isso, o preço do etanol não fica competitivo, aumentando a demanda e o consumo de gasolina. Como consequência, as refinarias da Petrobras não conseguem mais atender a demanda interna de gasolina e o país passou a importar este combustível.

Devido a este cenário, especialistas sugerem que o país deveria interromper a produção de etanol hidratado e comercializar misturas contendo 40% em volume de etanol anidro na gasolina para conter este problema cíclico sem prejudicar o crescimento econômico do país no curto prazo, motivo principal da negligência do governo no setor (BARBOSA, 2012).

A perda de competitividade do etanol no Brasil frente aos combustíveis fósseis pela falta de políticas federais compromete a produção de etanol 1G para atender a crescente demanda interna do país, além de colocar em dúvida o desenvolvimento do etanol 2G, que contribuiria para aumentar a produção sem ampliar terras cultiváveis. Esta postura é o inverso do modelo de desenvolvimento do etanol 2G nos Estados Unidos e compromete o desenvolvimento tecnológico do país no setor (BARBOSA, 2012).

A inércia do Brasil com relação ao tema e grande expansão do mercado consumidor, principalmente com o crescimento da demanda por combustíveis e aumento da frota de veículos tipo “*flex-fuel*”, despertou o interesse de empresas internacionais no país. Usineiros brasileiros estão vendendo suas unidades de produção de etanol 1G para empresas estrangeiras para evitar a falência (BARBOSA, 2012). Além disso, muitas empresas estrangeiras realizam estudos para a instalação de unidades de etanol 2G no Brasil. Exemplos são a empresa americana EdeniQ e a inglesa TMO Renewables, que estão instalando plantas em escala demonstrativa no estado de São Paulo em parceria com produtores brasileiros, além de oferecerem suas tecnologias para vários usineiros.

O Brasil, país com a matriz energética mais limpa do planeta e com maior potencial para o desenvolvimento, produção e comercialização de biocombustíveis (principalmente o etanol), corre sério risco de ser o fiasco do planeta caso não haja

mudança de postura do governo em relação ao tema e maior participação do setor empresarial.

Capítulo 6

6. Conclusões e sugestões

6.1. Conclusões

♦ Com base na pesquisa realizada, é possível afirmar que o ano de 2013 marca o início da produção efetiva de etanol de segunda geração em escala industrial (ou comercial), com algumas empresas realizando comissionamento e partida de suas plantas (Beta Renewables, INEOS Bio, etc), enquanto outras estão iniciando ou concluindo a construção de suas unidades (BlueFire Renewables, Mascoma, Abengoa Bioenergia, GranBio, Poet-DSM, LanzaTech, COFCO/Sinopec, etc). Há muitas empresas com unidades em escala demonstrativa já em operação, que possibilitaram o avanço no escalonamento de seus processos e o licenciamento de suas tecnologias;

♦ Atualmente, a capacidade nominal de produção mundial de etanol 2G em escala industrial é de 18,3 milhões de galões por ano. A previsão é que esta capacidade aumente para 387,3 milhões de galões por ano até 2015;

♦ Atualmente, a produção mundial de etanol 2G em escala demonstrativa é de 15,7 milhões de galões por ano. A previsão é que esta capacidade aumente para 27,0 milhões de galões por ano até 2015;

♦ Pelos resultados obtidos, foi observado que a opção pelo tipo de matéria-prima segue tendências regionais. Considerando a rota bioquímica, a principal matéria-prima utilizada na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos) são os resíduos agroindustriais da colheita de milho (36% do total), assim como esperado devido à produção em larga escala do etanol 1G usando grãos de milho, já estabelecida na região. Os resíduos florestais também tem participação significativa (14% do total). Sob o mesmo ponto de vista, o Brasil usará a palha e o bagaço de cana-de-açúcar. Na Europa, o cenário é bastante distinto e a palha de trigo é a matéria-prima em destaque (50% do total). Não foi identificada nenhuma tendência na Ásia;

♦ Para a produção de etanol usando matéria-prima de composição lignocelulósica, a tendência natural de estabelecimento da rota bioquímica foi confirmada no mundo (74% das empresas) e em todas as regiões do planeta. Entretanto, a rota termoquímica se apresentou mais vantajosa para a utilização do lixo sólido municipal (MSW) como matéria-prima, por não requerer muitas etapas de separação e esterilização que seriam necessárias na rota bioquímica. Para a rota termoquímica também foi observada a utilização de resíduos florestais por algumas empresas;

♦ Poucas empresas adotaram processos híbridos (combinação das rotas termoquímica e bioquímica) para a produção de etanol. Entretanto, são processos que tem potencial para serem mais utilizados devido à flexibilidade operacional e de utilização de matérias-primas, além de questões de integração energética;

♦ Considerando a rota bioquímica, foi observado que os tipos de pré-tratamentos adotados são muito variados, o que era esperado já que a eficiência deste procedimento depende do tipo de matéria-prima utilizada. Não obstante, dois tipos de pré-tratamento têm sido mais utilizados: a explosão com vapor e suas variações (catalisada ou úmida) (34% do total) e os pré-tratamentos com solução de ácido diluído (sulfúrico ou orgânico) (22% do total);

♦ A utilização de enzimas para a hidrólise enzimática da celulose é necessária para a grande maioria dos processos da plataforma bioquímica, sendo utilizada por no mínimo 67% das empresas (desconsiderando o Bioprocesso Consolidado). Há um equilíbrio entre as empresas que produzem suas próprias enzimas na unidade (37% do total) e as que utilizam preparados comerciais (30% do total). Pelo menos duas empresas (EdeniQ e Abengoa Bioenergia) produzem enzimas *in situ* usando micro-organismos geneticamente modificados;

♦ Mais da metade das empresas no mundo (55% do total) adotaram processos que realizam a hidrólise enzimática separadamente da fermentação. Isto é uma tendência, mostrando que após anos de desenvolvimento tecnológico tem sido consensual que os efeitos inibitórios da hidrólise enzimática não são tão significativos como se relatava na literatura, tornando processos deste tipo competitivos devido à simplicidade e à possibilidade de aproveitamento dos açúcares gerados para a produção de químicos de maior valor agregado;

♦ Mais da metade das empresas no mundo (51% do total) utilizaram micro-organismos geneticamente modificados com capacidade de metabolizar diferentes açúcares (pentoses e hexoses) para a produção de etanol;

♦ A concepção tecnológica de processo mais adotada no mundo é a “Hidrólise e Co-Fermentação em Separado” (33% do total). Isto significa que muitas empresas tem considerado que a integração dos processos só é vantajosa para a etapa de fermentação;

♦ Para os processos de “Hidrólise e Co-Fermentação em Separado” e “Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF)” os micro-organismos mais utilizados para a modificação genética são a bactéria da espécie *Zymomonas mobilis* e a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*;

♦ As concepções tecnológicas de processo adotadas nos Estados Unidos e no Canadá seguem o mesmo cenário do mundo, pois esta é a região que apresenta maior número de empresas produtoras de etanol 2G por rota bioquímica. Na Europa o cenário é um pouco distinto, devido ao menor número de empresas e ao desenvolvimento de processos menos intensivos em tecnologia;

♦ Algumas empresas americanas e europeias propõem a integração da produção de etanol de primeira e segunda gerações como sendo alternativa economicamente vantajosa. Esta é uma tendência em países como o Brasil e os Estados Unidos, que possuem produção de etanol 1G já consolidada. Neste contexto, algumas empresas brasileiras e americanas merecem destaque: GranBio, CTC, Raízen, Petrobras, Poet-DSM, DuPont Danisco Cellulosic Ethanol, Great River Energy, EdeniQ, Aemetis;

♦ Para a rota termoquímica, a produção intermediária de metanol é estratégica para a produção de etanol e outros químicos de maior valor agregado;

♦ O desenvolvimento dos processos de produção de etanol 2G foi mais intensivo na América do Norte e na Europa. Os Estados Unidos se tornaram o modelo de desenvolvimento por receber grande apoio do governo através de robustos subsídios e financiamentos, além da grande participação conjunta do setor privado;

♦ Países como Índia, China, Japão, Austrália, Colômbia e Brasil estão com defasagem no escalonamento de seus processos em relação à América do Norte e

à Europa. Mesmo com este cenário, um avanço tardio no escalonamento ainda é previsto. Entretanto, alguns desses países (China e Brasil) têm sido alvos de empresas multinacionais com tecnologia já desenvolvida.

6.2. Sugestões de trabalhos futuros

♦ Realizar um levantamento do planejamento das 26 empresas produtoras por rota bioquímica para o aproveitamento dos açúcares para a produção de moléculas para o setor químico e petroquímico;

♦ Realizar um levantamento do planejamento das empresas produtoras por rota termoquímica para o aproveitamento do metanol produzido (intermediário) para a produção de moléculas para o setor químico e petroquímico;

♦ Estudar tendências de produção de enzimas "*in situ*";

♦ Realizar o desenvolvimento de processos de produção de etanol 2G no Brasil com micro-organismos geneticamente modificados para a co-fermentação de pentoses e hexoses;

♦ Realizar o desenvolvimento de leveduras geneticamente modificadas capazes de produzir preparados enzimáticos ótimos para a hidrólise enzimática da celulose;

♦ Realizar o desenvolvimento de catalisadores para a eficiente conversão de gás de síntese a metanol, e para a conversão de metanol a etanol, viabilizando a utilização da rota termoquímica para aproveitamento do lixo sólido municipal no Brasil;

♦ Realizar o desenvolvimento de processos de fermentação de gás de síntese no Brasil;

♦ Realizar um estudo de logística do escoamento da produção de etanol no Brasil, propondo soluções;

♦ Realizar mapeamento do conhecimento tecnológico da produção de etanol de segunda geração por rota termoquímica;

♦ Realizar mapeamento do conhecimento tecnológico da produção de etanol de terceira geração.

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

ABENGOA BIOENERGIA (2013). Disponível em: <http://www.abengoabioenergy.com/corp/web/es/index.html>. Acesso em: 28 mar. 2013.

AEC (Advanced Ethanol Council) (2012). **Cellulosic Biofuels Industry Progress Report 2012-2013**. Publicado em: 19 dez. 2012. Disponível em: <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/AEC%20Cellulosic%20Biofuels%20Industry%20Progress%20Report%202012-2013.pdf?nocdn=1>. Acesso em: 20 dez. 2012.

AEMETIS (2013a). **The Aemetis Biorefineries. Commercially Operating Second Generation Advanced Biofuels Company.** Publicado em: 12 abr. 2013. Disponível em: <http://www.aemetis.com/wp-content/uploads/2013/04/Aemetis-Presentation-2013-04-12.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2013.

AEMETIS (2013b). Disponível em: <http://www.aemetis.com/>. Acesso em: 27 jun. 2013.

AHMED, A. *et al.* (2010). **Process for recovery of values from a fermentation mass obtained in producing ethanol and products thereof**. US20110271875, depositada em 07 maio 2010 e publicada em 10 nov. 2011. ABENGOA BIOENERGY NEW TECHNOLOGIES, INC.

AHRING, B.K. *et al.* (1999). Production of ethanol from wet oxidised wheat straw by Thermoanaerobacter mathranii, **Bioresource Technology**, v.68, p.3-9.

ALPENA BIOREFINERY (2013). **Technology.** Disponível em: <http://www.alpenabiorefinery.com/technology.html>. Acesso em: 10 mar. 2013.

ALSPACH, K. (2011). Qteros lives, new CEO says. **Boston Business Journal**. Publicado em: 21 nov. 2011. Disponível em: <http://www.bizjournals.com/boston/blog/startups/2011/11/qteros-lives-new-ceo-says.html?page=all>. Acesso em: 25 jan. 2013.

AMERICAN PROCESS (2013). Disponível em: <http://www.americanprocess.com/>. Acesso em: 02 jan. 2013.

ANDREESEN, J. R. *et al.* (1973). Fermentation of Glucose, Fructose, and Xylose by *Clostridium thermoaceticum*: Effect of Metals on Growth Yield, Enzymes, and the Synthesis of Acetate from CO_2. **Journal of Bacteriology**, v.114, p.743-751.

ANTTILA, J. *et al.* (2007). **Process for Preparing a Sugar Product**. WO2009060126, depositada em 09 nov. 2007 e publicada em 14 maio 2009. CHEMPOLIS OY.

ATKINSON, A.; ELEY, K. (2008). **Sporulation-deficient thermophilic microorganisms for the production of ethanol**. WO2010052499, depositada em 05 nov. 2008 e publicada em 14 maio 2010. TMO RENEWABLES LIMITED.

ATKINSON, A. *et al.* (2007). **Thermophilic micro-organisms for ethanol production**. WO2009022158, depositada em 13 ago. 2007 e publicada em 19 fev. 2009. TMO RENEWABLES LIMITED.

ATKINSON, A. *et al.* (2006). **Thermophilic microorganisms for ethanol production**. WO2008038019, depositada em 28 set. 2006 e publicada em 03 abr. 2008. TMO RENEWABLES LIMITED.

ATKINSON, A. *et al.* (2005a). **Method for culturing microorganisms.** WO2007039753, depositada em 06 out. 2005 e publicada em 12 abr. 2007. TMO RENEWABLES LIMITED.

ATKINSON, A. *et al.* (2005b). **Modified microorganisms with inactivated lactate dehydrogenase gene.** WO2006131734, depositada em 07 jun. 2005 e publicada em 14 dez. 2006. TMO BIOTEC LIMITED.

ATKINSON, A. *et al.* (2005c). **Thermophilic microorganisms with inactivated lactate dehydrogenase gene (LDH) for ethanol production.** WO2006117536, depositada em 04 maio 2005 e publicada em 03 maio 2006. TMO BIOTEC LIMITED.

AVAPCO (2013a). **Strategy.** Disponível em: <http://www.avapco.com/strategy.html>. Acesso em: 10 mar. 2013.

AVAPCO (2013b). **Technology.** Disponível em: <http://www.avapco.com/technology.html>. Acesso em: 10 mar. 2013.

BACOVSKY, D.; LUDWICZEK, N.; OGNISSANTO, M.; WÖRGETTER, M. (2013). Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012 – A report to bioenergy Task 39. **IEA Bioenergy**. Publicado em: 18 mar. 2013. Disponível em: <http://demoplants.bioenergy2020.eu/files/Demoplants_Report_Final.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2013.

BADINA, J. (2009). Ineos Bio exploite lês déchets ménagers. **Chimie Pharma Hebdo**. Publicado em: 09 nov. 2009. Disponível em: <http://www.industrie.com/chimie/ineos-bio-exploite-les-dechets-menagers,22382>. Acesso em: 19 out. 2012.

BANCO CENTRAL DO BRASIL (2013). **Conversão de moedas.** Disponível em: <http://www4.bcb.gov.br/pec/conversao/Resultado.asp?idpai=convmoeda>. Acesso em: 08 jan. 2013.

BAOSTEEL (2013). **Profile.** Disponível em: <http://www.baosteel.com/group_en/contents/2880/39991.html>. Acesso em: 10 jan. 2013.

BARBOSA, D. C. (2012). Spotlight on Brazil. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 10 maio 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8776/spotlight-on-brazil>. Acesso em: 15 mar. 2013.

BARCELOS, C. A. (2012a). **Aproveitamento das frações sacarínea, amilácea e lignocelulósica do sorgo sacarino [Sorghum bicolor (L.) Moench] para a produção de bioetanol**. 333p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BARCELOS, C. A.; MAEDA, R. N.; BETANCUR, G. J. V.; PEREIRA JR., N. (2012b). The Essentialness of Delignification on Enzymatic Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse Cellulignin for Second Generation Ethanol Production. **Waste Biomass Valor**, DOI 10.1007/s12649-012-9137-3, 6 p., 2012.

BATISTA, F. (2013). GraalBio, de etanol celulósico, muda nome para GranBio. **Valor Econômico**. Publicado em: 01 abr. 2013. Disponível em:

<http://www.valor.com.br/empresas/3067886/graalbio-de-etanol-celulosico-muda-nome-para-granbio>. Acesso em: 14 jun. 2013.

BAUDEL, H. M. *et al.* (2010). **Method for processing vegetable biomass**. WO2011063484, depositada em 30 nov. 2010 e publicada em 03 jun. 2011. CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA - CTC.

BAUDEL, H. M. *et al.* (2008). **Fermentative process for lignocellulosic plant biomass**. WO2009155673, depositada em 23 jun. 2008 e publicada em 30 dez. 2009. CTC – CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA.

BELL, P. *et al*. (2008). **Process for the production of ethanol.** WO2009112334, depositada em 11 mar. 2008 e publicada em 17 set. 2009. INEOS EUROPE LIMITED.

BENNETT, S. J.; PEARSON, P. J. G. (2009). From Petrochemical Complexes to Biorefineries? The Past and Prospective Co-evolution of Liquid Fuels and Chemicals Production in the UK. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, p.1120-1139.

BERLIN, A. *et al.* (2007). **Concurrent saccharification and fermentation of fibrous biomass**. WO2009003292, depositada em 04 jul. 2007 e publicada em 08 jan. 2009. LIGNOL INNOVATIONS LTD.

BETA RENEWABLES (2012a). **World's first commercial-scale cellulosic ethanol plant uses the Proesa process.** Disponível em: <http://www.betarenewables.com/Crescentino.html>. Acesso em: 27 dez. 2012.

BETA RENEWABLES (2012b). **Licences and Letters of Intent.** Disponível em: <http://www.betarenewables.com/PROESA-licenses.html>. Acesso em: 27 dez. 2012.

BETANCUR, G. J. V. (2010). **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da fermentabilidade do hidrolisado hemicelulósico para a produção de etanol de segunda geração**. 174p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BETANCUR, G. J. V.; PEREIRA JR., N. (2010). Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part I: Diluted acid pretreatment optimization. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.13, n.3, p. 1-9.

BEVILL, K. (2012a). Edeniq celebrates corn to cellulosic migration plant startup. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 27 jun. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8905/edeniq-celebrates-corn-to-cellulosic-migration-plant-startup>. Acesso em: 10 mar. 2013.

BEVILL, K. (2012b). How Cellulosic is Rising from Corn. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 10 jul. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8930/how-cellulosic-is-rising-from-corn>. Acesso em: 18 jan. 2013.

BEVILL, K. (2012c). LanzaTech buys Range Fuels site. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 04 jan. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8458/lanzatech-buys-range-fuels-site>. Acesso em: 10 jan. 2013.

BEVILL, K. (2012d). Engineering to begin on Greenfield, Enerkem MSW-to-ethanol plant. **Biomass Magazine**. Publicado em: 16 fev. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8560/engineering-to-begin-on-greenfield-enerkem-msw-to-ethanol-plant>. Acesso em: 18 out. 2012.

BEVILL, K. (2012e). Plan is set to build Brazil's first cellulosic ethanol plant. **Biomass Magazine**. Publicado em: 23 maio 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8815/plan-is-set-to-build-brazils-first-cellulosic-ethanol-plant>. Acesso em: 13 ago. 2012.

BEVILL, K. (2011a). Commercial conversion. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 abr. 2011. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/7680/commercial-conversion>. Acesso em: 17 jan. 2013.

BEVILL, K. (2011b). Mascoma scores $80 million from DOE for Michigan plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 dec. 2011. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/8428/mascoma-scores-80-million-from-doe-for-michigan-plant>. Acesso em: 09 nov. 2012.

BEVILL, K. (2011c). Moving to the Big Time. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 fev. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/7497/moving-to-the-big-time>. Acesso em: 16 jan. 2013.

BEVILL, K. (2011d). Qteros, Praj partner on cellulosic process design. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 05 jan. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/7366/qteros-praj-partner-on-cellulosic-process-design>. Acesso em: 25 jan. 2013.

BEVILL, K. (2011e). Outlook 2012: Taking 2G Technology to Task. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 nov. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8325/outlook-2012-taking-2g-technology-to-task>. Acesso em: 25 jan. 2013.

BEVILL, K. (2011f). Qteros changes leadership, continues technology development. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 19 nov. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8362/qteros-changes-leadership-continues-technology-development>. Acesso em: 25 jan. 2013.

BEVILL, K. (2010a). BP buys out Verenium for $98 million. **Biomass Magazine**. Publicado em: 01 jun. 2010. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/3950/bp-buys-out-verenium-for-$98-million>. Acesso em: 25 out. 2012.

BEVILL, K. (2010b). Backing Brazil's Bagasse. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 nov. 2010. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/7133/backing-brazil%27s-bagasse>. Acesso em: 25 out. 2012.

BEVILL, K. (2009). Process technology provider aids Brazilian, cellulosic production. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 06 out. 2009. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/6058/process-technology-provider-aids-brazilian-cellulosic-production>. Acesso em: 17 jan. 2013.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. (1997). **Systematic Methods of Chemical Process Design**. New Jersey: Prentice Hall PTR. 796p.

BIOFUELS DIGEST ADMIN (2011a). The Range Fuels Failure. **Biofuels Digest**. Publicado em: 05 dez. 2011. Disponível em:

<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/12/05/the-range-fuels-failure/>. Acesso em: 10 jan. 2013.

BIOFUELS DIGEST ADMIN (2011b). American Jianye Greentech launches ethanol/diesel plant in China. **Biofuels Digest**. Publicado em: 24 fev. 2011. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/02/24/american-jianye-greentech-launches-ethanoldiesel-plant-in-china/>. Acesso em: 23 jan. 2013.

BIOFUELS DIGEST ADMIN (2011c). COFCO to lay cornerstone on 50K tonne cellulosic ethanol project. **Biofuels Digest**. Publicado em: 26 set. 2006. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/09/26/cofco-to-lay-cornerstone-on-50k-tonne-cellulosic-ethanol-project/>. Acesso em: 23 jan. 2013.

BIOGASOL (2013). Disponível em: <http://www.biogasol.com>. Acesso em: 17 abr. 2013.

BIOMASS MAGAZINE (2013). Praj begins commercialization phase of cellulosic ethanol process. **Biomass Magazine**. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/1712/praj-begins-commercialization-phase-of-cellulosic-ethanol-process>. Acesso em: 28 jan. 2013.

BIOMASS MAGAZINE STAFF (2012). Business Briefs. **Biomass Magazine**. Publicado em: 21 fev. 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/6164/business-briefs>. Acesso em: 19 out. 2012.

BLOOMBERG BUSINESSWEEK (2013). Company Overview of LanzaTech NZ Ltd. **Bloomberg Businessweek**. Disponível em: <http://investing.businessweek.com/research/stocks/private/snapshot.asp?privcapId=34034878>. Acesso em: 09 jan. 2013.

BLUE SUGARS (2013a). Disponível em: <http://bluesugars.com/index.htm>. Acesso em: 14 jan. 2013.

BLUE SUGARS (2013b). **Blue Sugars: Technology: Blue Sugars Process.** Disponível em: <http://bluesugars.com/technology-process-swf.htm>. Acesso em: 16 mar. 2013.

BLUE SUGARS (2010). Petrobras America Inc. Signs Joint Development Agreement with KL Energy Corporation to Optimize its Technology to Produce Cellulosic Ethanol

from Sugarcane Bagasse. **Blue Sugars Corporation Press Release**. Publicado em: 24 ago. 2010. Disponível em: <http://bluesugars.com/investors-news_1.htm>. Acesso em: 14 jan. 2013.

BLUEFIRE ETHANOL FUELS INC. (2009a). DOE grants BlueFire approval for site change. **Biomass Magazine**. Publicado em: 15 out. 2009. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/3149/doe-grants-bluefire-approval-for-site-change>. Acesso em: 04 jan. 2013.

BLUEFIRE ETHANOL FUELS INC. (2009b). BlueFire meets DOE early requirements, invited to continue in part two. **Biomass Magazine**. Publicado em: 12 nov. 2009. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/3238/bluefire-meets-doe-early-requirements-invited-to-continue-in-part-two>. Acesso em: 04 jan. 2013.

BLUEFIRE RENEWABLES INC. (2013a). Disponível em: <http://bfreinc.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

BLUEFIRE RENEWABLES INC. (2013b). **Izumi Biorefinery.** Disponível em: <http://bfreinc.com/docs/IZUMI_Status_2004_for_BlueFire_051606.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2013.

BLUEFIRE RENEWABLES INC. (2012). **SucreSource Signs GS Caltex...First Cellulose-to-Sugar Plant Sale and Partnership.** Publicado em: 20 fev. 2012. Disponível em: <http://bfreinc.com/2012/02/sucresource-signs-gs-caltex-first-cellulose-to-sugar-plant-sale-and-partnership/>. Acesso em: 04 jan. 2013.

BNDES (2013). Plano conjunto BNDES-Finep de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico - PAISS. **BNDES**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Areas_de_Atuacao/Inovacao/paiss/>. Acesso em: 22 set. 2013.

BNDES (2012a). GraalBio – Inovando para construir o futuro. **BNDES**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/seminario/s_paiss_graalbio.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2012.

BNDES (2012b). Seminário Fomento à Inovação Tecnológica em Biocombustíveis Avançados: uma avaliação do PAISS. **BNDES**. Disponível em:

<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Paginas/s_biocombustiveis_paiss.html>. Acesso em: 27 dez. 2012.

BORDEN (2009). **Enzyme recovery sorbent, enzyme recovery unit, lignocellulosic biorefinery, process for recycling enzymes, and renewable material**. WO2010129101, depositada em 08 maio 2009 e publicada em 11 nov. 2010. BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.

BORREGAARD (2013a). Disponível em: <http://www.borregaard.com/>. Acesso em: 18 abr. 2013.

BORREGAARD (2013b). **Official Inauguration of Borregaard's Biorefinery Demonstration Plant**. Publicado em: 16 abr. 2013. Disponível em: <http://www.borregaard.com/News/Official-Inauguration-of-Borregaard-s-Biorefinery-Demonstration-Plant>. Acesso em: 18 abr. 2013.

BP BIOFUELS (2013). Disponível em: <http://www.bp.com/productlanding.do?categoryId=9030593&contentId=7055794>. Acesso em: 04 abr. 2013.

BRINDED, L. (2013). Biofuels Market To Transform in 2013: Q&A with Beta Renewables CEO. **International Business Times – UK Edition**. Publicado em: 01 mar. 2013. Disponível em: <http://m.ibtimes.co.uk/biofuels-beta-renewables-guido-ghisolfi-alternative-energy-441042.html>. Acesso em: 28 mar. 2013.

BUSINESS JOURNAL STAFF. (2013). EdeniQ partners in ethanol plant in Brazil. **The Business Journal**. Disponível em: <http://www.thebusinessjournal.com/news/energy-and-environment/3939-edeniq-partners-on-ethanol-plant-in-brazil>. Acesso em: 18 jan. 2013.

CAPITAL STEEL (2013). Disponível em: <http://www.capitalsteel.com.au/>. Acesso em: 10 jan. 2013.

CHEMPOLIS (2013a). Disponível em: <http://www.chempolis.com/company/facilities_and_locations/chempolis_biorefining_park/>. Acesso em: 05 abr. 2013.

CHEMPOLIS (2013b). **formicobio™ – The cellulosic ethanol technology.** Disponível em: <http://www.chempolis.com/wp-content/uploads/formicobio_ENG.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2013.

CHEMTEX (2012). **Ligno-cellulosicBio-Ethanol - PROESA™ Technology.** Disponível em: <http://www.chemtex.com/templates/renewables_PROESA.html>. Acesso em: 27 dez. 2012.

CHEMTEX (2011). **COLBIOCEL Selects PROESA™ Technology for Cellulosic Ethanol Production.** Publicado em: 26 set. 2011. Disponível em: <http://www.chemtex.com/templates/news_20110926.html>. Acesso em: 28 mar. 2013.

CHRISTIANSEN, R. C. (2009). Novozymes, China companies to produce ethanol. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 04 fev. 2009. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/5365/novozymes-china-companies-to-produce-ethanol>. Acesso em: 23 jan. 2013.

CHRISTIANSEN, R. C. (2008). Wood-to-ethanol plant comes on line. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 08 set. 2008. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/4742/wood-to-ethanol-demo-plant-comes-on-line>. Acesso em: 31 jan. 2013.

CLARIANT (2013a). **Süd-Chemie**. Disponível em: <http://www.sud-chemie.com/corpnew/internet.nsf/directname/sud-chemie>. Acesso em: 28 mar. 2013.

CLARIANT (2013b). **SUNLIQUID**. Disponível em: <http://www.clariant.com/corpnew/internet.nsf/023cfbb98594ad5bc12564e400555162/e5e79ca2fe1501cfc1257a2b00104acc?OpenDocument>. Acesso em: 28 mar. 2013.

CLARIANT (2013c). **SPOTLIGHT – WINTER ISSUE 2013**. Disponível em: <http://www.clariant.com/C12579EC0046869F/vwWebPagesByID/C549BDCBBB683110C1257AD400363508>. Acesso em: 28 mar. 2013.

COFCO (2013). Disponível em: <http://www.cofco.com/en/>. Acesso em: 23 jan. 2013.

COLBIOCEL (2013). Disponível em: <http://www.colbiocel.com/proyectos.html>. Acesso em: 28 mar. 2013.

COSAN (2013). **Sobre a Cosan**. Disponível em: <http://www.cosan.com.br/Cosan/Sobre-a-cosan>. Acesso em: 26 jun. 2013.

COSKATA (2013). Disponível em: <http://www.coskata.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

COUGHLAN, M. (1985). Cellulases: production, properties and applications. **Biochemical Society Transactions**, n.13, p. 405-406.

CRUZ, J. C. (2012). **Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais lignocelulósicos: um estudo bibliométrico**. 113p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CTC (2013). Centro de Tecnologia Canavieira. Disponível em: <http://www.ctcanavieira.com.br/>. Acesso em: 10 set. 2013.

DACUNHA, C. *et al.* (2010). **Use of manganese peroxidase for enzymatic hydrolysis of lignocellulosic material.** WO2012068167, depositada em 15 nov. 2010 e publicada em 24 maio 2012. EDENIQ, INC.

DAKOTA SPIRIT AGENERGY (2012). **Proposed biorrefinery: Dakota Spirit AgEnergy**. Disponível em:<http://www.dakotaspiritagenergy.com/>. Acesso em: 03 set. 2012.

DANIEL, B. J. *et al.* (2007). **Process for the production of ethanol from a carbonaceous feedstock**. US2009077725, depositada em 17 dez. 2007 e publicada em 25 jun. 2009. BP P.I.C.

DAROCH, M.; GENG, S.; WANG, G. (2013). Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks. **Applied Energy**, v.102, p.1371-1381.

DAVY PROCESS TECHNOLOGY LTD. (2013). Davy Process Technology, SEKAB form strategic partnership. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 13 mar. 2013.

Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9648/davy-process-technology-sekab-form-strategic-partnership>. Acesso em: 17 abr. 2013.

DEUTSCHER, H. (2012). Coskata progresses on US, international projects. **Biomass Magazine**. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/2574/coskata-progresses-on-us-international-projects/>. Acesso em: 18 out. 2012.

DIAS, M. O. S. *et al.* (2013). Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane, **Applied Energy**, v.109, p.72-78.

DIEKERT, G.; WOHLFARTH, G. (1994). Metabolism of homoacetogens. **Antonie van Leeuwenhoek**, v.66, p.209-221.

DION GLOBAL (2012). Praj Industries to eswtablish commercial demo plant for Lignocellulosic to Ethanol conversion. **The Economic Times**. Publicado em: 11 jul. 2012. Disponível em: <http://economictimes.indiatimes.com/cmpnewsdisp.cms?companyid=10378&newsid=693772>. Acesso em: 28 jan. 2013.

DOLAN, K. A. (2011). Soros-backed Biofuels Company Qteros Partners With Indian Ethanol Plant Builder. **Forbes – Information for the World's Business Leaders**. Publicado em: 04 jan. 2011. Disponível em: <http://www.forbes.com/sites/kerryadolan/2011/01/04/soros-backed-biofuels-company-qteros-partners-with-indian-ethanol-plant-builder/>. Acesso em: 25 jan. 2013.

DONG ENERGY (2013). **Business Activities**. Disponível em: <http://www.dongenergy.com/EN/business%20activities/Pages/default.aspx>. Acesso em: 17 abr. 2013.

DUNSON, J. B.; *et al.* (2005). **System and process for biomass treatment.** WO2006110902, depositada em 12 abr. 2005 e publicada em 19 out. 2006. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DUPONT BIOFUEL SOLUTIONS (2013a). Disponível em: <http://biofuels.dupont.com/>. Acesso em: 11 mar. 2013.

DUPONT BIOFUEL SOLUTIONS (2013b). **DuPont Advances Commercialization of Cellulosic Ethanol with Iowa Biorefinery Groundbreaking.** Publicado em: 30 nov.

2012. Disponível em: <http://biofuels.dupont.com/objects/news/dupont-advances-commercialization-of-cellulosic-ethanol-with-iowa-biorefinery-groundbreaking/>. Acesso em: 11 mar. 2013.

DUPONT (2012). DuPont breaks ground at 30 MMgy cellulosic ethanol facility. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 30 nov. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9337/dupont-breaks-ground-at-30-mmgy-cellulosic-ethanol-facility>. Acesso em: 18 jan. 2013.

EBERT, J. (2008). BlueFire Ethanol tests cellulosic ethanol technology. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 10 mar. 2008. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/3835/bluefire-ethanol-tests-cellulosic-ethanol-technology>. Acesso em: 04 jan. 2013.

EDENIQ (2013). Disponível em: <http://www.edeniq.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

EDENIQ INC. (2012a). EdeniQ announces cellulosic demonstration plant in Brazil. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 nov. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9305/edeniq-announces-cellulosic-demonstration-plant-in-brazil>. Acesso em: 18 jan. 2013.

EDENIQ INC. (2012b). EdeniQ, Flint Hills establish joint development deal. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 04 jun. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/8833/edeniq-flint-hills-establish-joint-development-deal>. Acesso em: 17 jan. 2013.

EDENIQ INC. (2012c). Aemetis partners with EdeniQ to implement Cellunator technology. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 09 nov. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9292/aemetis-partners-with-edeniq-to-implement-cellunator-technology>. Acesso em: 18 jan. 2013.

ENERKEM (2012). Disponível em: <http://www.enerkem.com/en/home.html>. Acesso em: 17 set. 2012.

EPM STAFF. (2013). DuPont breaks ground on cellulosic plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 16 jan. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9463/dupont-breaks-ground-on-cellulosic-plant>. Acesso em: 04 abr. 2013.

ETH BIOENERGY (2013). ETH Bioenergy, Inbicon partner on cellulosic ethanol in Brazil. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 01 fev. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9521/eth-bioenergy-inbicon-partner-on-cellulosic-ethanol-in-brazil>. Acesso em: 05 abr. 2013.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE (2013). Plant List. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 21 fev. 2013. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/plants/listplants/US/All/Cellulosic>. Acesso em: 21 mar. 2013.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE STAFF. (2013) Business Briefs. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 01 abr. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9699/business-briefs>. Acesso em: 05 abr. 2013.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE STAFF. (2012a). Business Briefs. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 22 fev. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/8586/business-briefs>. Acesso em: 07 jan. 2013.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE STAFF. (2012b). Business Briefs. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 12 jun. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/8866/business-briefs>. Acesso em: 05 set. 2012.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE. (2009). Praj pilot plant meets goals. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 14 abr. 2009. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/5567/praj-pilot-plant-meets-goals>. Acesso em: 25 jan. 2013.

EUROPEAN BIOFUELS TECHNOLOGY PLATFORM. (2013). **Cellulosic Ethanol (CE)**. Disponível em: <http://www.biofuelstp.eu/cell_ethanol.html>. Acesso em: 05 abr. 2013.

FARONE, W. A.; FATIGATI, M. A. (2001). **Separation of xylose and glucose**. WO2003010339, depositada em 24 jul. 2001 e publicada em 06 fev. 2003. ARKENOL, INC.

FARONE, W. A.; CUZENS, J. E. (1996a). **Method of producing sugars using strong acid hydrolysis**. US5726046, depositada em 02 jul. 1996 e publicada em 10 mar. 1998. ARKENOL, INC.

FARONE, W. A.; CUZENS, J. E. (1996b). **Method of separating acids and sugars using ion resin separation**. US5820687, depositada em 13 jun. 1996 e publicada em 13 out. 1998. ARKENOL, INC.

FARONE, W. A.; CUZENS, J. E. (1995a). **Strong acid hydrolysis of cellulosic and hemicellulosic materials.** US5597714, depositada em 07 jun. 1995 e publicada em 28 jan. 1997. ARKENOL, INC.

FARONE, W. A.; CUZENS, J. E. (1995b). **Method of removing silica or silicates from solids resulting from the strong acid hydrolysis of cellulosic and hemicellulosic materials**. US5782982, depositada em 07 jun. 1995 e publicada em 21 jul. 1998. ARKENOL, INC.

FEHRENBACHER, K. (2012). VCs still funding next-gen biofuel companies. **GigaOM**. Publicado em: 09 maio 2012. Disponível em: <http://gigaom.com/2012/05/09/vcs-still-funding-next-gen-biofuel-companies/>. Acesso em: 17 jan. 2013.

FIBERIGHT LLC. (2013a). **About. Company Background Info.** Disponível em: <http://fiberight.com/about/>. Acesso em: 11 abr. 2013.

FIBERIGHT LLC. (2013b). **Technology. Converting Solid Waste to Energy.** Disponível em: <http://fiberight.com/technology/>. Acesso em: 11 abr. 2013.

FINEP (2012). PAISS contrata primeira empresa. Publicado em: 20 dez. 2012. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/imprensa/noticia.asp?cod_noticia=3087>. Acesso em: 10 set. 2013.

FLANEGAN, K. C.; *et al.* (2009). **Process for thermal-mechanical pretreatment of biomass.** WO2011044282, depositada em 06 out. 2009 e publicada em 14 abr. 2011. KL Energy Corporation.

FOCUS ON CATALYSTS (2011). Süd-Chemie to build wheat straw-to-ethanol demo plant. **Focus on Catalysts**. Volume 2011, Issue 12, December 2011, Page 5.

FOCUS ON CATALYSTS (2010). Green chemicals feature high in Sekab's plans. **Focus on Catalysts**. Volume 2010, Issue 6, June 2010, Page 4

FOCUS ON CATALYSTS (2008a). Sekab defends technology for making ethanol from cellulose. **Focus on Catalysts**. Volume 2008, Issue 5, May 2008, Page 5

FOCUS ON CATALYSTS (2008b). DuPont Danisco Cellulosic Ethanol plans commercial ethanol production for 2012. **Focus on Catalysts**. Volume 2008, Issue 7, July 2008, Page 3

FOCUS ON CATALYSTS (2008c). DuPont and Genencor to make cellulosic ethanol. **Focus on Catalysts**. Volume 2008, Issue 9, September 2008, Pages 3

FOCUS ON CATALYSTS (2008d). AE Biofuels opens integrated cellulosic ethanol demonstration plant. **Focus on Catalysts**. Volume 2008, Issue 10, October 2008, Page 4

FOCUS ON CATALYSTS (2008e). AE Biofuels builds integrated cellulose ethanol commercial demonstration plant. **Focus on Catalysts**. Volume 2008, Issue 4, April 2008, Pages 5-6

FOCUS ON CATALYSTS (2008f). Sekab switches to enzymes for production of cellulose ethanol. **Focus on Catalysts**. Volume 2008, Issue 5, May 2008, Page 5

FOCUS ON CATALYSTS (2005). US government help for Abengoa Bioenergy R&D. **Focus on Catalysts**. Volume 2005. Issue 11, November 2005, Page 6

FREEDOM PINES BIOREFINERY (2013). **Freedom Pines Biorefinery.** Disponível em: <http://www.freedompines.com/>. Acesso em: 10 jan. 2013.

FREEMAN, S. (2012). Qteros biofuels start-up closes Chicopee facility. **Mass Live**. Publicado em: 08 abr. 2012. Disponível em: <http://www.masslive.com/news/index.ssf/2012/04/qteros_biofuels_start-up_close.html>. Acesso em: 25 jan. 2013.

FULCRUM BIOENERGY (2013). Disponível em: <http://www.fulcrum-bioenergy.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

FUTUROL (2013). Disponível em: <http://www.projet-futurol.com/index-uk.php>. Acesso em: 28 mar. 2013.

GADDY, J. L. *et al.* (2011). **Methods for increasing the production of ethanol from microbial fermentation.** US20120122173, depositada em 13 dez. 2011 e publicada em 17 maio 2012. INEOS BIO LIMITED.

GALVÃO, C. M. A. *et al.* (2011). **Utilização de vinhaça no processo de sacarificação de biomassas lignocelulósicas**. PI11012951, depositada em 30 mar. 2011 e publicada em 02 jul. 2013. CTC – Centro de Tecnologia Canavieira S.A.

GALVEZ, A.; RICHARDS, G. (2008a). **Materials and methods for converting biomass to biofuel.** WO2010025171, depositada em 27 ago. 2008 e publicada em 04 mar. 2010. EDENIQ, INC.

GALVEZ, A.; RICHARDS, G. (2008b). **Genetically-engineered yeast and methods of making and using.** WO2010019882, depositada em 15 ago. 2008 e publicada em 18 fev. 2010. EDENIQ, INC.

GALVEZ, A.; RICHARDS, G. (2008c). **Cellulosic protein expression in yeast.** WO2009158627, depositada em 27 jun. 2008 e publicada em 30 dez. 2009. EDENIQ, INC.

GANDRA, A. (2013). Alagoas será a sede da primeira usina de etanol de segunda geração no Brasil. **Agência Brasil**. Publicado em: 07 maio 2013. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2013-05-07/alagoas-sera-sede-da-primeira-usina-de-etanol-de-segunda-geracao-no-brasil>. Acesso em: 10 set. 2013.

GANTZ, S. (2012). Fiberight looking to build four new Maryland sites, add jobs. **Baltimore Business Journal**. Publicado em: 28 set. 2012. Disponível em: <http://www.bizjournals.com/baltimore/print-edition/2012/09/28/trash-fuels-expansion-for-fiberight.html>. Acesso em: 07 jan. 2013.

GARRETT, J. B. (2010). **Methods for the preparation and use of cellulosic feedstock for ethanol production**. US20120135488, depositada em 22 jun. 2010 e publicada em 31 maio 2012. BP Corporation North America, Inc.

GE, L.; WANG, P.; MOU, H. (2011). Study on saccharification techniques of seaweed wastes for the transformation of ethanol. **Renewable energy**, v.36, p.84-89.

GEIVER, L. (2012). ZeaChem completes construction of Ore. Biorefinery. **Biomass Magazine**. Publicado em: 29 out. 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/8239/zeachem-completes-construction-of-ore-biorefinery>. Acesso em: 20 dez. 2012.

GEIVER, L. (2010a). Chinese Companies, Novozymes, GTA partner on cellulosic development. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 21 maio 2010. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/6663/chinese-companies-novozymes-gta-partner-on-cellulosic-development>. Acesso em: 23 jan. 2013.

GEIVER, L. (2010b). Cellulosic biorefinery opens in Finland. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 19 maio 2010. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/6611/cellulosic-biorefinery-opens-in-finland>. Acesso em: 15 abr. 2010.

GERBER, S. A. *et al.* (2010). **Wet pulping system and method for producing cellulosic insulation with low ash content**. US20110011544, depositada em 20 jul. 2010 e publicada em 20 jan. 2011. Fiberight LLC.

GNANSOUNOU, E. (2010). Production and use of lignocellulosic bioethanol in Europe: Current situation and perspectives. **Bioresource Technology**, v.101, p.4842-4850.

GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A. (2010). Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: A review. **Bioresource Technology**, V.101, p.4980–4991.

GORMLEY, B. (2012). EdeniQ Secures $32M Equity, Debt Financing To Convert Plants Into Energy. **Dow Jones**. Publicado em: 09 maio 2012. Disponível em: <http://pevc.dowjones.com/article?an=DJFVW00020120509e859rretd&from=alert&pid=32&ReturnUrl=http%3a%2f%2fpevc.dowjones.com%3a80%2farticle%3fan%3dDJFVW00020120509e859rretd%26from%3dalert%26pid%3d32>. Acesso em: 17 jan. 2013.

GRAALBIO (2013). Disponível em: <http://graalbio.com/graalbio/quemsomos/>. Acesso em: 28 mar. 2013.

GRAALBIO (2012). **Graalbio anuncia a primeira planta de etanol celulósico no Hemisfério Sul**. Publicado em: 23 maio 2012. Disponível em:

<http://graalbio.com/graalbio/wp-content/uploads/2012/05/Primeira_planta_de_etanol_celulosico.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2012.

GRANBIO (2013). Disponível em: < http://www.granbio.com.br/>. Acesso em: 14 jun. 2013.

GREAT RIVER ENERGY (2013). Dakota Spirit AgEnergy achieves RFS approval from the EPA. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 12 fev. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9548/dakota-spirit-agenergy-achieves-rfs-approval-from-the-epa>. Acesso em: 05 abr. 2013.

GREAT RIVER ENERGY (2012). **New projects**. Disponível em: <http://www.greatriverenergy.com/makingelectricity/newprojects/spiritwoodstation.html>. Acesso em: 03 set. 2012.

GREEN CAR CONGRESS (2012). Praj to build demo commercial cellulosic ethanol plant in India. **Green Car Congress**. Publicado em: 06 nov. 2012. Disponível em: <http://www.greencarcongress.com/2012/11/praj-20121106.html>. Acesso em: 28 jan. 2013.

GRUPO MOSSI & GHISOLFI (2011). **M&G Group Partners with TPG to Form BETA RENEWABLES, the Global Leader in Second Generation Bio-Ethanol and Bio-based Chemicals.** Publicado em: 13 out. 2011. Disponível em: <http://www.gruppomg.com/news.php?newsid=28>. Acesso em: 13 ago. 2012.

GS CALTEX (2013). Disponível em: <http://www.gscaltex.com/eng/index.aspx>. Acesso em: 05 jan. 2013.

GULF COAST ENERGY (2013). Disponível em: <http://www.gulfcoastenergy.com/Our_Products.html>. Acesso em: 31 jan. 2013.

HAN, W. *et al.* (2009). **Biomass hydrolysis process.** WO2011080154, depositada em 21 dez. 2009 e publicada em 07 jul. 2011. NOVOZYMES A/S; COFCO CORPORATION.

HARGREAVES, P. I.; BARCELOS, C. A.; COSTA, A. C. A.; PEREIRA JR., N. (2013). Production of ethanol 3G from *Kappaphycus alvarezii*: Evaluation of different process strategies. **Bioresource Technology**, v.134, p.257-263.

HASUNUMA, T.; KONDO, A. (2012a). Development of yeast cell factories for consolidated bioprocessing of lignocellulose to bioethanol through cell surface engineering. **Biotechnology Advances**, v.30, p.1207-1218.

HASUNUMA, T.; KONDO, A. (2012b). Consolidated bioprocessing and simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol with thermotolerant yeast strains. **Process Biochemistry**, v.47, p.1287-1294.

HEIJSTRA, B. D. *et al.* (2010). **Novel bacteria and methods of use thereof**. WO2012015317, depositada em 28 jul. 2010 e publicada em 02 fev. 2012. LANZATECH NEW ZEALAND LIMITED.

HELMAN, C. (2010). Brazil's Petrobras Turns To South Dakota For New Ethanol Technology. **Forbes – Information for the World's Business Leaders**. Publicado em: 26 ago. 2010. Disponível em: <http://www.forbes.com/sites/christopherhelman/2010/08/26/brazils-petrobras-turns-to-south-dakota-for-new-ethanol-technology/>. Acesso em: 14 jan. 2013.

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**, v.100, p.10-18.

HENNESSEY, S. M. *et al.* (2007a). **Biomass Pretreatment.** US20090053770, depositada em 22 ago. 2007 e publicada em 26 fev. 2009. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

HENNESSEY, S. M. *et al.* (2007b). **Process for concentrated biomass saccharification.** US20090053777, depositada em 22 ago. 2007 e publicada em 26 fev. 2009. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

HERNDON, A. (2012a). Flint Hills Using Edeniq Gear to Boost Ethanol Yields. **Bloomberg**. Publicado em: 04 jun. 2012. Disponível em: <http://www.bloomberg.com/news/2012-06-04/koch-s-flint-hills-installs-edeniq-gear-to-boost-ethanol-yields.html>. Acesso em: 17 jan. 2013.

HERNDON, A. (2012b). EdeniQ Gets $32 Million to Extract Plant Sugars for Biofuel. **Bloomberg Businessweek**. Publicado em: 09 maio 2012. Disponível em: <http://www.businessweek.com/news/2012-05-09/edeniq-gets-32-million-to-extract-plant-sugars-for-biofuel>. Acesso em: 17 jan. 2013.

HOCHARD, T. (2009). A World of Potential. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 03 jan. 2009. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/5156/a-world-of-potential>. Acesso em: 23 jan. 2013.

HUANG, H. Z. *et al.* (2010). **Methods for producing a fermentation product from lignocellulose-containing material.** WO2012075963, depositada em 10 dez. 2010 e publicada em 14 jun. 2012. NOVOZYMES A/S; COFCO; SINOPEC.

ICIS (2007). Spain's Abengoa opens $35m pilot ethanol plant. **ICIS**. Publicado em: 15 out. 2007. Disponível em: <http://www.icis.com/Articles/2007/10/15/9070178/spains-abengoa-opens-35m-pilot-ethanol-plant.html>. Acesso em: 05 set. 2012.

ICM (2013a). Disponível em: <http://www.icminc.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

ICM (2013b). **ICM plans to continue work on gasifier technology.** Publicado em: 08 fev. 2013. Disponível em: <http://www.icminc.com/icm-media/whats-new-at-icm/24-icm-in-the-news/173-icm-plans-to-continue-work-on-gasifier-technology.html>. Acesso em: 09 mar. 2013.

INAMDAR, S. N. *et al.* (2009). **Process for production of ethanol from lignocellulosic material.** US20110129889, depositada em 20 jul. 2009 e publicada em 02 jun. 2011. PRAJ INDUSTRIES LIMITED.

INBICON (2013). **Biomass Refinery**. Disponível em: <http://www.inbicon.com/pages/index.aspx>. Acesso em: 17 abr. 2013.

INEOS BIO (2013). Disponível em: <http://www.ineosbio.com/57-Welcome_to_INEOS_Bio.htm>. Acesso em: 04 abr. 2013.

INEOS BIO (2012). INEOS BIO facility begins production of renewable power. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 01 nov. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9255/ineos-bio-facility-begins-production-of-renewable-power>. Acesso em: 21 mar. 2013.

INGRAM, T. *et al.* (2011). Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part I: Conversion of rye straw to valuable products, **Bioresource Technology**, v.102, p.5221-5228.

IOGEN CORPORATION (2013a). Disponível em: <http://www.iogen.ca/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

IOGEN CORPORATION (2013b). Disponível em: <http://www.iogen.ca/company/demo_plant/index.html>. Acesso em: 14 mar. 2013.

IOGEN CORPORATION (2012). **Brazilian ethanol giant commits investment to cellulosic ethanol development with Iogen.** Publicado em: 12 out. 2012. Disponível em: <http://www.iogen.ca/news_events/press_releases/2012_10_12_Raizen_investment.pdf>. Acesso em: 08 jan. 2013.

IRWIN, L. (2007). Recipe for success. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 04 jan. 2007. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/2629/recipe-for-success>. Acesso em: 07 jan. 2013.

JESSEN, H. (2013a). BlueFire executive stresses Fulton project is not dead. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 08 mar. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9635/bluefire-executive-stresses-fulton-project-is-not-dead>. Acesso em: 24 mar. 2013.

JESSEN, H. (2013b). ZeaChem announces commercial production of ethanol, chemicals. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 13 mar. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9644/zeachem-announces-commercial-production-of-ethanol-chemicals>. Acesso em: 24 mar. 2013.

JESSEN, H. (2012a). DuPont: Collaborations key in building 30 MMgy cellulosic plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 30 nov. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9338/dupont-collaborations-key-in-building-30-mmgy-cellulosic-plant>. Acesso em: 11 mar. 2013.

JESSEN, H. (2012b). Financing Breakthrough. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 11 jan. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/8476/financing-breakthrough>. Acesso em: 09 nov. 2012.

JESSEN, H. (2012c). LanzaTech to use funding to further develop core technology. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 25 jan. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8522/lanzatech-to-use-funding-to-further-develop-core-technology>. Acesso em: 10 jan. 2013.

JESSEN, H. (2012d). Hugoton project moves forward with Televent contract. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 06 nov. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/9285/hugoton-project-moves-forward-with-televent-contract>. Acesso em: 07 nov. 2012.

JESSEN, H. (2011a). Renewable Fuel in China. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 13 maio 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/7774/renewable-fuel-in-china>. Acesso em: 23 jan. 2013.

JESSEN, H. (2011b). LanzaTech, Jianye Greentech projects move forward in China. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 06 abr. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/7642/lanzatech-jianye-greentech-projects-move-forward-in-china>. Acesso em: 23 jan. 2013.

JESSEN, H. (2011c). Lignol skipping demo, straight to commercial without DOE funding. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 22 jul. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8013/lignol-skipping-demo-straight-to-commercial-without-doe-funding>. Acesso em: 19 abr. 2013.

JESSEN, H. (2011d). Short funds threaten shutdown of Swedish cellulosic ethanol pilot. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 21 dez. 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8439/short-funds-threaten-shutdown-of-swedish-cellulosic-ethanol-pilot>. Acesso em: 17 abr. 2013.

JESSEN, H. (2010a). American Process Inc. establishes pilot plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 25 fev. 2010. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/6395/american-process-inc.-establishes-pilot-plant>. Acesso em: 04 jan. 2013.

JESSEN, H. (2010b). Fiberight to build MSW demonstration plant. **Biomass Magazine**. Publicado em: 31 maio 2010. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/3932/fiberight-to-build-msw-demonstration-plant>. Acesso em: 07 jan. 2013.

JESSEN, H. (2010c). Construction begins on Chinese ethanol plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 10 jun. 2010. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/6764/construction-begins-on-chinese-ethanol-plant>. Acesso em: 23 jan. 2013.

JGC (2013). **Biomass Ethanol Production Process (Converting Biomass Waste Materials into Ethanol) Technology.** Disponível em: <http://www.jgc.co.jp/en/04tech/07bio/bme.html>. Acesso em: 10 mar. 2013.

KIRKELS, A. F.; VERBONG, G. P. J. (2011). Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.471-481.

KONING, R. E. (1994). Basic Plant Cytology 1. **Plant Physiology Information Website**. Disponível em: <http://plantphysinfo/plant_physiology/basiccytology1.shtml>. Acesso em: 10 set. 2012.

KOTRBA, R. (2012). ZeaChem signs contract for $12 million share of USDA grant. **Biomass Magazine**. Publicado em: 23 feb. 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/7633/zeachem-signs-contract-for-12-million-share-of-usda-grant>. Acesso em: 20 dez. 2012.

KUNDIYANA, D. K.; *et al.* (2010). Feasibility of incorporating cotton seed extract in *Clostridium* strain P11 fermentation medium during synthesis gas fermentation. **Bioresource Technology**, v.101, p.9673-9680.

LALLEMAND (2012). **LET introduces of TransFerm™ at the IFEW**, Publicado em: 19 jun. 2012. Disponível em: <http://www.lallemand.com/media-center/in-the-press/let-introduces-of-transferm%E2%84%A2-yeast-products-at-completes-successful-international-fuel-ethanol-workshop-with>. Acesso em: 26 dez. 2012.

LANE, J. (2013a). 12 Bellwether Biofuels Projects for 2013. **Biofuels Digest**. Publicado em: 01 jan. 2013. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/01/01/12-bellwether-biofuels-projects-for-2013/>. Acesso em: 23 jan. 2013.

LANE, J. (2013b). IEA says cellulosic biofuels capacity has tripled since 2010: new Task 39 global report. **Biofuels Digest**. Publicado em: 05 abr. 2013. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/04/05/iea-says-cellulosic-biofuels-

capacity-has-tripled-since-2010-new-task-39-global-report/>. Acesso em: 05 abr. 2013.

LANE, J. (2013c). Enerkem raises $37.5M for landmark waste-to-biofuels plant in Edmonton. **Biofuels Digest**. Publicado em: 17 jan. 2013. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/01/17/enerkem-raises-37-5m-for-landmark-waste-to-biofuels-plant-in-edmonton/>. Acesso em: 06 mar. 2013.

LANE, J. (2013d). Brazil doubles down on next-gen biofuels: BNDESPAR invests $294 million in GraalBio, BNDES adds $137M in financing. **Biofuels Digest**. Publicado em: 22 jan. 2013. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/01/22/brazil-doubles-down-on-next-gen-biofuels-bndespar-invests-294-million-in-graalbio-bndes-adds-137m-in-financing/>. Acesso em: 19 abr. 2013.

LANE, J. (2012a). Advanced biofuels, chemicals capacity to reach 5.89B gallons by 2017. **Biofuels Digest**. Publicado em: 27 jul. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/07/27/advanced-biofuels-chemicals-capacity-to-reach-5-89b-gallons-by-2017/>. Acesso em: 18 jan. 2013.

LANE, J. (2012b). Biofuels Digest's 2012 Pretreatment Technology Award : EdeniQ – Cellunator. **Biofuels Digest**. Publicado em: 31 dez. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/12/31/biofuels-digests-2012-pretreatment-technology-award-edeniq-cellunator/>. Acesso em: 18 jan. 2013.

LANE, J. (2012c). Low-cost cellulosic sugars, ho! EdeniQ to build demo plant in Brazil. **Biofuels Digest**. Publicado em: 15 nov. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/biobased/2012/11/15/low-cost-cellulosic-sugars-ho-edeniq-to-build-demo-plant-in-brazil/>. Acesso em: 18 jan. 2013.

LANE, J. (2012d). EdeniQ: Silicon Valley meets the Mississipi River Valley in California's San Joaquin Valley. **Biofuels Digest**. Publicado em: 14 maio 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/05/14/edeniq-silicon-valley-meets-the-mississippi-river-valley-in-californias-san-joaquin-valley/>. Acesso em: 17 jan. 2013.

LANE, J. (2012e). LanzaTech: Biofuels Digest's 5-Minute Guide. **Biofuels Digest**. Publicado em: 15 out. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/15/lanzatech-biofuels-digests-5-minute-guide/>. Acesso em: 11 abr. 2013.

LANE, J. (2012f). Zeachem: Biofuels Digest's 5-Minute Guide. **Biofuels Digest**. Publicado em: 15 out. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/15/zeachem-biofuels-digests-5-minute-guide/>. Acesso em: 23 nov. 2012.

LANE, J. (2010). Battle of the Falling Timbers: Rapier gives Range Fuels the sword regarding cellulosic ethanol pioneer's cost, timelines, results. **Biofuels Digest**. Publicado em: 26 fev. 2010. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2010/02/26/battle-of-the-falling-timbers-rapier-gives-range-fuels-the-sword-regarding-cellulosic-ethanol-pioneers-cost-timelines-results/>. Acesso em: 10 jan. 2013.

LANZATECH (2013). Disponível em: <http://www.lanzatech.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

LANZATECH (2012). **LanzaTech Brochure 2012.** Disponível em: <http://www.lanzatech.com/sites/default/files/imce_uploads/lanzatech_brochure__2012_0.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2013.

LARSEN, J. *et al.* (2012). Inbicon makes lignocellulosic ethanol a commercial reality, **Biomass and Bioenergy**, doi:10.1016/j.biombioe.2012.03.033

LATOUF, W. G.; GRAY, K. (2009). **Pretreatment of Biomass**. WO2011002824, depositada em 29 jun. 2009 e publicada em 06 jan. 2011. QTEROS, INC.

LEE, J. (1997). Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol, **Journal of Biotechnology**, v.56, p.1-24.

LEIFMARK (2012). Disponível em: <http://leifmark.com/>. Acesso em: 26 dez. 2012.

LIGNOL (2013). Disponível em: <http://www.lignol.ca/>. Acesso em: 22 jan. 2013.

LJUNGDAHL, L. G. (1986). The Autotrophic Pathway of Acetate Synthesis in Acetogenic Bacteria, **Annual Reviews Microbiology**, v.40, p.415-450.

LÓPEZ, C. *et al.* (2006). Enzymatic inhibition and thermal inactivation in the hydrolysis of chestnut purée with an amylases mixture. **Enzyme and Microbial Technology**, v.39, p.252-258.

LOZOWSKI, D. (2011). ColBiocel selects Chemtex technology for cellulosic ethanol production in Colombia. **Che.com**. Publicado em: 26 set. 2011. Disponível em:<http://www.che.com/nl/YToyOntpOjA7czo0OiI4NDk1IjtpOjE7czoyMzoib25seV9vbl9jaGUvbGF0ZXN0X25ld3MiO30=/>. Acesso em: 28 mar. 2013.

LUCAS, S. H. *et al.* (2010). **Processes for economically converting municipal solid waste into ethanol**. US2011097648, depositada em 08 fev. 2010 e publicada em 11 ago. 2011. Fulcrum Bioenergy, INC.

MAABJERG ENERGY CONCEPT (2012). Disponível em: <http://www.maabjergenergyconcept.eu/the-concept/organisation.aspx>. Acesso em: 26 dez. 2012.

MARKETWIRE (2012a). KL Energy Corporation Announces Company Name Change to Blue Sugars Corporation. **Marketwire**. Publicado em: 27 jun. 2012. Disponível em: <http://www.marketwire.com/press-release/KL-Energy-Corporation-Announces-Company-Name-Change-to-Blue-Sugars-Corporation-PINKSHEETS-KLEG-1674235.htm>. Acesso em: 14 jan. 2013.

MARKETWIRE (2012b). KL Energy Corporation Announces New Joint Development Agreement With Petrobras SA. **Marketwire**. Publicado em: 25 jun. 2012. Disponível em: <http://www.marketwire.com/press-release/KL-Energy-Corporation-Announces-New-Joint-Development-Agreement-With-Petrobras-SA-1673051.htm>. Acesso em: 14 jan. 2013.

MARKETWIRE (2012c). KL Energy Corporation Announces First Large Scale Use of Its Second Generation Ethanol. **Marketwire**. Publicado em: 26 jun. 2012. Disponível em: <http://www.marketwire.com/press-release/KL-Energy-Corporation-Announces-First-Large-Scale-Use-Its-Second-Generation-Ethanol-PINKSHEETS-KLEG-1673603.htm>. Acesso em: 14 jan. 2013.

MASCOMA (2013). Disponível em: <http://www.mascoma.com/pages/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

MASCOMA (2012). **Mascoma Implements Commercialization Strategy for Drop-In MGT™ Yeast Product to Improve Economics of Corn Ethanol Production**. Publicado

em: 11 jan. 2012. Disponível em: <http://www.mascoma.com/download/Mascoma%20_%20MGT%20Press%20Release%20FINAL.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2013.

MATAR, S.; HATCH, L. F., (2005). **Chemistry of Petrochemical Processes**, Houston: GPC - Gulf Professional Publishing - An Imprint of Elsevier, Second Edition. 386p.

MCDONALD, W. F. *et al.* (2009). **Biomass pretreatment**. WO2011043935, depositada em 05 out. 2009 e publicada em 14 abr. 2011. POET RESEARCH INCORPORATED.

MILENA, L. (2013). A corrida pelo etanol 2G competitive. **GGN. O Jornal de Todos os Brasis**. Publicado em: 15 fev. 2013. Disponível em: <http://jornalggn.com.br/blog/luisnassif/a-corrida-pelo-etanol-2g-competitivo>. Acesso em: 10 set. 2013.

MOEN, B. Wyo. (2010). Plant Turns Sugar Cane Waste Into Biofuel. **IMPO (Industrial Maintenance and Plant Operations)**. Publicado em: 25 ago. 2010. Disponível em: <http://www.impomag.com/news/2010/08/wyo-plant-turns-sugar-cane-waste-biofuel?RID=15146&CommonCount=0>. Acesso em: 14 jan. 2013.

MÜLLER, V. (2003). Energy Conservation in Acetogenic Bacteria, **Applied and Environmental Microbiology**, v.69, n.11, p.6345-6353.

NARENDRANATH, N. V.; BLY, S. T. (2011). **Systems and methods for improving fermentation**. WO2012100187, depositada em 21 jan. 2011 e publicada em 26 jul. 2012. POET RESEARCH, INC.

NARENDRANATH, N. V. (2010). **Fermentation of biomass**. WO2011159915, depositada em 17 jun. 2010 e publicada em 16 jun. 2011. POET RESEARCH, INC.

NGUYEN, Q. A. (2011). **Method and apparatus for treating a cellulosic feedstock**. WO2012103220 A1, depositada em 26 jan. 2011 e publicada em 02 ago. 2012. ABENGOA BIOENERGY NEW TECHNOLOGIES, INC.

NGUYEN, Q. A. (2009). **Method for producing ethanol and co-products from cellulosic biomass**. WO2011028554, depositada em 24 ago. 2009 e publicada em 10 mar. 2011. ABENGOA BIOENERGY NEW TECHNOLOGIES, INC.

NIELSEN, S. (2012). Blue Sugars to Install Ethanol Technology at Brazil Mills. **Bloomberg Businessweek**. Publicado em: 28 jun. 2012. Disponível em: <http://www.businessweek.com/news/2012-06-28/blue-sugars-to-install-ethanol-technology-at-brazil-mills>. Acesso em: 14 jan. 2013.

NOVOZYMES. (2012). Novozymes to supply GraalBio's 22 MMgy cellulosic ethanol plant. **Biomass Magazine**. Publicado em: 23 maio 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/7788/novozymes-to-supply-graalbios-22-mmgy-cellulosic-ethanol-plant>. Acesso em: 13 ago. 2012.

NREL (2007) (National Renewable Energy Laboratory). Research Advances – Cellulosic Ethanol. **NREL**. Publicado em: mar. 2007. Disponível em: <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/40742.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2013.

PAINEL FLORESTAL (2013). Etanol 2G produzido nacionalmente estará disponível no mercado a partir de 2016. **Painel Florestal**. Publicado em: 23 abr. 2013. Disponível em: <http://www.painelflorestal.com.br/noticias/brasil/etanol-2g-produzido-nacionalmente-estara-no-mercado-a-partir-de-2016>. Acesso em: 10 set. 2013.

PAN, X.; ZHU, J. (2011). An update on sulfite pretreatment (SPORL) of lignocellulosic biomass for effective production of cellulose ethanol, **Proceedings of the 16th international symposium on wood, fiber and pulping chemistry**. 2011 June 8-10. Tianjin, China. Beijing, China: China Light Industry Press: 968-972.

PERALES, A. L. V.; *et al.* (2011). Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification, **Energy**, v.36, p.4097-4108, 2011.

PEREIRA JR., N. (2013). Comunicação pessoal.

PEREIRA JR., N. *et al.* (2010). Biorrefinarias – Rota Bioquímica. **Química Verde no Brasil: 2010 – 2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), edição revista e atualizada. Capítulo 1, p. 19-75.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. G.; SANTA ANNA, L. M. M. (2008). **Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production Within the Context of Biorefinery**. Series on Biotechnology. Biblioteca Nacional: Rio de Janeiro, v.2, 1st edition. 46p.

PEREIRA JR., N. (1991). **Investigation of D-xylose fermenting yeast**. Ph.D. Thesis. Department of Chemistry. The University of Manchester, U.K.

PERRONE, O. V. (2010). **A Indústria Petroquímica no Brasil.** Rio de Janeiro (IBP): Editora Interciência. 154p.

PESCAROLO, S. (2013). "Case study in the first advanced industrial demonstration bioethanol in EU, and how it was financed". Chemtex Group – Global Engineering and Project Solutions. EBTP – 5th Staholder Plenary Meeting – Bruxelles. Publicado em: 06 fev. 2013. Disponível em: <http://www.biofuelstp.eu/spm5/pres/pescarolo.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2013.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. (1980). **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. New York: McGraw-Hill Chemical Engineering Series. Third edition. 973p.

PETERSEN, M. O. *et al.* (2009). Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals, **Biomass and Bioenergy**, v.33, p.834-840.

PETROBRAS (2013). Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/>. Acesso em: 14 jan. 2013.

PETROBRAS (2012) Rio +20: Um novo combustível nas ruas do Rio de Janeiro. Publicado em: 26 jun. 2012. Disponível em: <http://www.tecnologiaetanol2g.com.br/site/home.php>. Acesso em: 14 jan. 2013.

PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEL (2013). Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/biocombustiveis/>. Acesso em: 14 jan. 2013.

POET-DSM (2013). Disponível em: <http://www.poetdsm.com/>. Acesso em: 05 abr. 2013.

PR NEWSWIRE (2011). Woodland Biofuels Announces Equity Investment as Part of $12 Million Demonstration Plant Financing. **PR Newswire**. Publicado em: jan. 2011. Disponível em: <http://www.prnewswire.com/news-releases/woodland-biofuels-announces-equity-investment-as-part-of-12-million-demonstration-plant-financing-113268774.html>. Acesso em: 22 jan. 2013.

PRAJ INDUSTRIES LIMITED. (2013a). Disponível em: <http://www.praj.net/>. Acesso em: 04 abr. 2013.

PRAJ INDUSTRIES LIMITED. (2013b). Disponível em: <http://www.praj.net/media/praj_global.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2013.

PRAJ INDUSTRIES LIMITED. (2013c). Praj receives order for ethanol plant in Colombia. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 25 jan. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9498/praj-receives-order-for-ethanol-plant-in-colombia>. Acesso em: 25 jan. 2013.

PRAJ INDUSTRIES LIMITED. (2011). Praj Industries and Qteros Announce Broad Strategic Partnership to Accelerate Global Commercialization of Cellulosic Ethanol. Publicado em: 22 jul. 2011. Disponível em: <http://www.praj.net/popup_pressrelease.aspx?id=103>. Acesso em: 28 jan. 2013.

PRIMACK, D. (2012). Venture capital deals. **CNNMoney**. Publicado em: 10 maio 2012. Disponível em: <http://finance.fortune.cnn.com/2012/05/10/venture-capital-deals-128/>. Acesso em: 17 jan. 2013.

PROJECT LIBERTY (2013). Disponível em: <http://www.projectliberty.com/>. Acesso em: 05 abr. 2013.

RAÍZEN GROUP (2013). Disponível em: <http://pt.raizen.com.br/content/home>. Acesso em: 04 abr. 2013.

RASE, H. F.; BARROW, M. H. (1957). **Project Engineering of Process Plants**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 692p.

REN, R. *et al.* (2010). **Method for producing fermentation products from lignocellulose-containing material**. US20120276585, depositada em 21 dez. 2010 e publicada em 01 nov. 2012. COFCO CORPORATION; NOVOZYMES A/S.

REN, R.; HUANG, H. Z. (2009). **Fermentation of a lignocellulose-containing material**. US20110070619, depositada em 07 maio 2009 e publicada em 24 mar. 2011. Novozymes A/S; Cofco Ltd.

REN, R. *et al.* (2008). **Detoxifying and recylcing** (sic) **of washing solution used in pretreatment of lignocellulose-containing materials**. US20090056889, depositada em 03 set. 2008 e publicada em 05 mar. 2009. Novozymes A/S; Cofco LTD.

RETSINA, T.; PYLKKANEN, V. (2010). **Alcohol sulfite biorefinery process**. US20120202253, depositada em 07 out. 2010 e publicada em 09 ago. 2012. API Intellectual Property Holdings, LLC.

RETSINA, T.; PYLKKANEN, V. (2011a). **Method for the production of fermentable sugars and cellulose from lignocellulosic material**. US20118030039, depositada em 27 jan. 2011 e publicada em 04 out. 2011. American Process, Inc.

RETSINA, T. *et al.* (2011b). **Method for vapor phase pulping with alcohol, sulfur dioxide and ammonia**. US20118038842, depositada em 11 jan. 2011 e publicada em 18 out. 2011. American Process, Inc.

RETSINA, T.; PYLKKANEN, V. (2009a). **A system and process for separating pure chemicals from biomass extract.** WO2010129637, depositada em 05 maio 2009 e publicada em 11 nov. 2010. AMERICAN PROCESS, INC.

RETSINA, T.; PYLKKANEN, V. (2009b). **Process for producing alcohol and other bioproducts from biomass extracts in a Kraft pulp mill**. WO2011044320, depositada em 09 out. 2009 e publicada em 14 abr. 2011. AMERICAN PROCESS, INC.

RETSINA, T.; PYLKKANEN, V. (2009c). **Process for producing alcohol and other bioproducts from biomass used in thermal conversion to energy and stepwise enzymatic hydrolysis process for cellulosic fiber.** WO2010151536, depositada em 23 jun. 2009 e publicada em 29 dez. 2010. AMERICAN PROCESS, INC.

RETSINA, T. *et al.* (2007). **Process for the stepwise treatment of lignocellulosic material to produce reactive chemical feedstock**. US20110003352, depositada em 12 jun. 2007 e publicada em 06 jan. 2011. AMERICAN PROCESS, INC.

RFA (2013) (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION). Biorefinery locations. **RFA**. Publicado em: 26 mar. 2013. Disponível em: <http://ethanolrfa.org/bio-refinery-locations/>. Acesso em: 02 abr. 2013.

RICCI, A. (2013). CTC firma contrato com usina para construção de planta de etanol 2G. **JornalCana**. Publicado em: 05 fev. 2013. Disponível em:

<http://www.jornalcana.com.br/noticia/Jornal-Cana/51844+CTC-firma-contrato-com-usina-para-construcao-de-planta-de-etanol-2G>. Acesso em: 10 set. 2013.

RODSRUD, G. *et al.* (2012). History and future of world's most advanced biorefinery in operation. **Biomass and Bioenergy**, v.46, p.46-59.

ROSEN, W. B. (2009). DONG Energy and Inbicon inaugurate bioethanol plant. **DuPont Industrial Biosciences**. Publicado em: 18 nov. 2009. Disponível em: <http://biosciences.dupont.com/media/news-archive/news/2009/dong-energy-and-inbicon-inaugurate-bioethanol-plant/>. Acesso em: 03 set. 2012.

SANDQVIST, J.; ANTTILA, J. (2010). **Hydrolysis Process**. WO2012072883, depositada em 01 dez. 2010 e publicada em 07 jun. 2012. CHEMPOLIS OY.

SANTA ANNA, L.M.M. (2013). Comunicação pessoal.

SANTOS, D. S. (2012). **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. 218p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SAPP, M. (2012a). EdeniQ lands $3,9M grant to accelerate cellulosic bolt-ons for corn ethanol. **Biofuels Digest**. Publicado em: 20 jun. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/06/20/edeniq-lands-3-9m-grant-to-accelerate-cellulosic-bolt-ons-for-corn-ethanol/>. Acesso em: 17 jan. 2013.

SAPP, M. (2012b). Zeachem raises $25M, finishes construction at Boardman biorefinery. **Biofuels Digest**. Publicado em: 29 out. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/29/zeachem-finishes-construction-at-boardman-biorefinery/>. Acesso em: 23 nov. 2012.

SAPP, M. (2012c). Zeachem checking out Australia and Asia for next plants. **Biofuels Digest**. Publicado em: 22 nov. 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/22/zeachem-checking-out-australia-and-asia-for-next-plants/>. Acesso em: 23 nov. 2012.

SAPP, M. (2012d). Woodland Biofuels to open wood-to-ethanol by year's end. **Biofuels Digest**. Publicado em: 15 out. 2012. Disponível em:

<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/10/15/woodland-biofuels-to-open-wood-to-ethanol-plant-by-years-end/>. Acesso em: 22 jan. 2013.

SAPP, M. (2012e). Praj will invest up to $30 million in demo cellulosic ethanol plant. **Biofuels Digest**. Publicado em: 06 nov. 2012. Disponível em: < http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/06/praj-will-invest-up-to-30-million-in-demo-cellulosic-ethanol-plant/>. Acesso em: 28 jan. 2013.

SAPP, M. (2012f). GraalBio Investimentos plans to invest $724.5 million in five cellulosic ethanol projects in Brazil. **Biofuels Digest**. Publicado em: 24 maio 2012. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/05/24/graalbio-investimentos-plans-to-invest-724-5-million-in-five-cellulosic-ethanol-projects-in-brazil/>. Acesso em: 13 ago. 2012.

SCARAMUZZO, M. (2013). GranBio compra 25% de companhia nos EUA. **NovaCana.com**. Publicado em: 16 abr. 2013. Disponível em: <http://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/granbio-compra-companhia-eua-160413/#>. Acesso em: 14 jun. 2013.

SCHILL, S. R. (2013a). Beta Renewables CEO declares cellulosic ethanol now ready. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 05 mar. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9624/beta-renewables-ceo-declares-cellulosic-ethanol-now-ready>. Acesso em: 28 mar. 2013.

SCHILL, S. R. (2013b). Lignol makes progress in cellulosic ethanol, lignin development. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 13 fev. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9552/lignol-makes-progress-in-cellulosic-ethanol-lignin-development>. Acesso em: 19 abr. 2013.

SCHILL, S. R. (2013c). Western Biomass Energy in chapter 11 reorganization. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 12 fev. 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9549/western-biomass-energy-in-chapter-11-reorganization>. Acesso em: 04 abr. 2013.

SCHILL, S. R. (2013d). Western Biomass up for sale; Blue Sugars files bankruptcy. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 16 maio 2013. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9872/western-biomass-up-for-sale-blue-sugars-files-bankruptcy>. Acesso em: 28 jun. 2013.

SCHILL, S. R. (2012a). Milestones Reached. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 05 out. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/9175/milestones-reached>. Acesso em: 09 nov. 2012.

SCHILL, S. R. (2012b). Making Cellulosic Ethanol a Reality. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 05 out. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/9176/making-cellulosic-ethanol-a-reality>. Acesso em: 09 nov. 2012.

SCHILL, S. R. (2012c). Industry reacts to BP decision to cancel US project. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 02 nov. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9259/industry-reacts-to-bp-decision-to-cancel-us-project>. Acesso em: 11 mar. 2013.

SCHILL, S. R. (2012d). Engineering begins on Iogen-based cellulosic plant in Brazil. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 17 out. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9221/engineering-begins-on-iogen-based-cellulosic-plant-in-brazil>. Acesso em: 14 mar. 2013.

SCHILL, S. R. (2012e). Raizen to begin cellulosic ethanol production in 2014. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 04 dez. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9345/raizen-to-begin-cellulosic-ethanol-production-in-2014>. Acesso em: 14 mar. 2013.

SCHILL, S. R. (2012f). Aemetis buys Keyes, Calif. plant, plans 2G biofuels testing. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 10 jul. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8932/aemetis-buys-keyes-calif-plant-plans-2g-biofuels-testing>. Acesso em: 17 mar. 2013.

SCHILL, S. R. (2012g). Commissioning under way at Florida cellulosic ethanol plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 02 ago. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8991/commissioning-under-way-at-florida-cellulosic-ethanol-plant>. Acesso em: 19 out. 2012.

SCHILL, S. R. (2012h). Comissioning begins at Ontario cellulosic ethanol demo plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 25 out. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9238/commissioning-begins-at-ontario-cellulosic-ethanol-demo-plant>. Acesso em: 22 jan. 2013.

SCHILL, S. R. (2012i). Woodland Biofuels lands new investment as demo progresses. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 17 dez. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9386/woodland-biofuels-lands-new-investment-as-demo-progresses>. Acesso em: 22 jan. 2013.

SCHILL, S. R. (2010). Woodland Biofuels receives $4 million for cellulosic ethanol demo plant in Ontario. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 15 abr. 2010. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/6553/woodland-biofuels-receives-$4-million-for-cellulosic-ethanol-demo-plant-in-ontario>. Acesso em: 22 jan. 2013.

SCHLITTLER, L. A. F. S. (2012). **Mapeamento do conhecimento tecnológico da cadeia produtiva do etanol de segunda geração por rota bioquímica**. 254p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (2001a). **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos.** Volume 3. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1ª edição. 544p.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (2001b). **Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica.** Volume 2. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1ª edição. 541p.

SCHMIDT, S. (2008). Alabama town sends wood waste to Gulf Coast Energy. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 08 jul. 2008. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/4539/alabama-town-sends-wood-waste-to-gulf-coast-energy>. Acesso em: 31 jan. 2013.

SCHROEDER, J. (2012). EdeniQ Secures $30M in Bio Funding. **Domesticfuel**. Publicado em: 10 maio 2012. Disponível em: <http://domesticfuel.com/2012/05/10/edeniq-secures-30m-in-bio-funding/>. Acesso em: 17 jan. 2013.

SEKAB (2012). Disponível em: <http://www.sekab.com/>. Acesso em: 11 set. 2012.

SHELL (2013). **The beginnings**. Disponível em: <http://www.shell.com/global/aboutshell/who-we-are/our-history/the-beginnings.html>. Acesso em: 26 jun. 2013.

SHIGECHI, H. *et al.* (2004). Direct Production of Ethanol from Raw Corn Starch via Fermentation by Use of a Novel Surface-Engineered Yeast Strain Codisplaying Glucoamylase and α-Amylase. **Applied and Environmental Microbiology**, v.70, No.8, p.5037-5040.

SILVA, N. L. C. (2010). **Produção de bioetanol de segunda geração a partir da biomassa residual da indústria de celulose**. 109p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SIMS, B. (2012a). SucreSource, GS Caltex partner on Korean cellulose-to-sugar plant. **Biomass Magazine**. Publicado em: 16 fev. 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/7623/sucresource-gs-caltex-partner-on-korean-cellulose-to-sugar-plant>. Acesso em: 04 jan. 2013.

SIMS, B. (2012b). Itochu Corp. invests in ZeaChem, 2014 commercial deployment set. **Biomass Magazine**. Publicado em: 08 mar. 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/7657/itochu-corp-invests-in-zeachem-2014-commercial-deployment-set>. Acesso em: 20 dez. 2012.

SIMS, B. (2011). EdeniQ holds groundbreaking ceremony in California. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 23 maio 2011. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/7800/edeniq-holds-groundbreaking-ceremony-in-california>. Acesso em: 17 jan. 2013.

SIMS, B. (2010). BlueFire Renewables receives final permits for Mississippi project. **Biomass Magazine**. Publicado em: 11 nov. 2010. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/6614/bluefire-renewables-receives-final-permits-for-mississippi-project>. Acesso em: 04 jan. 2013.

SINGH, S. (2012). Praj Focuses on Second Generation Biofuel. **Forbes India**. Publicado em: 25 set. 2012. Disponível em: <http://forbesindia.com/printcontent/33781>. Acesso em: 28 jan. 2013.

SJÖDE, A. *et al.* (2008). **Lignocellulosic biomass conversion**. WO2010078930, depositada em 12 dez. 2008 e publicada em 15 jul. 2010. BORREGAARD INDUSTRIES LIMITED, NORGE.

SOBERG, M. (2011). Dupont changes cellulosic ethanol name, adds management. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 17 nov. 2011. Disponível em:

<http://ethanolproducer.com/articles/8357/dupont-changes-cellulosic-ethanol-name-adds-management>. Acesso em: 25 out. 2012.

SOUSA-AGUIAR, E. F. *et al.* (2010). Biorrefinarias – Rota Termoquímica. **Química Verde no Brasil: 2010 – 2030.** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), edição revista e atualizada. Capítulo 2, p. 77-117.

ST1 (2012). Disponível em: <http://www.st1.eu/>. Acesso em: 01 out. 2012.

ST1 (2009). **ST1 opens its fifth Etanolix bioethanol plant next to the Hartwall brewery in Lahti, Finland.** Publicado em: 26 jan. 2009. Disponível em: <http://www.st1.eu/index.php?id=2915>. Acesso em: 15 jan. 2013.

SÜD-CHEMIE (2011). **Süd-Chemie lays foundation for largest cellulosic plant in Germany**. Publicado em: 26 jul. 2011. Disponível em: <http://www.sud-chemie.com/scmcms/web/content.jsp?nodeId=7803&lang=en>. Acesso em: 18 set. 2012.

SUNNA, A.; ANTRANIKIAN, G. (1997). Xylanolytic Enzymes for Fungi and Bacteria. **Critical Review on Biotechnology**, n.17, p.39-67.

SWEETWATER ENERGY (2012). Sweetwater Energy and BioGasol announce partnership. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 10 abr. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8702/sweetwater-energy-and-biogasol-announce-partnership>. Acesso em: 28 jun. 2013.

TMO (2013). Disponível em: <http://tmo-group.com/home>. Acesso em: 28 mar. 2013.

TPG (2013). Disponível em: <www.tpg.com>. Acesso em: 28 jun. 2013.

TRIPPE, F. *et al.* (2011). Techno-economic assessment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BtL) fuel and chemicals production. **Fuel Processing Technology**, v.92, p.2169-2184.

USDA (2013). USDA, DuPont partner to promote sustainable feedstock harvesting. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 29 mar. 2013. Disponível em:

<http://ethanolproducer.com/articles/9692/usda-dupont-partner-to-promote-sustainable-feedstock-harvesting>. Acesso em: 04 abr. 2013.

USDOE (2013a). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Bioenergy Technologies Office – Multi-Year Program Plan – May 2013.** Publicado em: maio de 2013. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/mypp_may_2013.pdf>. Acesso em: 22 set. 2013.

USDOE (2013b). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Integrated Biorefineries.** Publicado em: 15 fev. 2013. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/integrated_biorefineries.html>. Acesso em: 15 mar. 2013.

USDOE (2013c). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Project Fact Sheets.** Publicado em: 13 mar. 2013. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/factsheets.html>. Acesso em: 15 mar. 2013.

USDOE (2013d). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Alpena Biorefinery.** Publicado em: jan. 2013. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_api.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2013.

USDOE (2013e). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Mascoma: Frontier Biorefinery Project.** Publicado em: jan. 2013. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_demonstration_mascoma.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2013.

USDOE (2012a). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **BlueFire Fulton Renewable Project.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_commercial_bluefire.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2013.

USDOE (2012b). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Project LIBERTY.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_commercial_poet.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2013.

USDOE (2012c). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Logos Technologies, Inc. and Edeniq, Inc. Pilot Corn-to-Cellulosic Migration**

Biorefinery. Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_logos.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2013.

USDOE (2012d). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Pilot Integrated Cellulosic Biorefinery Operations to Fuel Ethanol.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_icm.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2013.

USDOE (2012e). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **INEOS New Planet BioEnergy Commercializes Bioenergy Technology in Florida.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_ineos.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2013.

USDOE (2012f). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **High-Yield Hybrid Cellulosic Ethanol Process Using High-Impact Feedstock for Commercialization.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_zeachem.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2013.

USDOE (2012g). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Enerkem to Use Sorted Waste As Feedstock in Biorefinery.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_arra_enerkem.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2013.

USDOE (2012h). U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Abengoa Bioenergy Biomass of Kansas.** Publicado em: dez. 2012. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_commercial_abengoa.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2013.

USDOE (2011) U. S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy. **Integrated Biorefinery Demonstration Plant Producing Cellulosic Ethanol and Biochemicals from Woody Biomass**. Publicado em: jul. 2011. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/ibr_commercial_abengoa.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2013.

USINA SÃO MANOEL (2013). Disponível em: <http://www.saomanoel.com.br/>. Acesso em: 13 set. 2013.

VAN DER HEIJDEN, H.; PTASINSKI, K. J. (2012). Exergy analysis of thermochemical ethanol production via biomass gasification and catalytic synthesis. **Energy**, v.46, p.200–210.

VÁSQUEZ, M. P. (2007) **Desenvolvimento de processo de hidrólise enzimática e fermentação simultâneas para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. 205p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VERSER, D. W.; EGGEMAN, T. J. (2007). **Energy efficient methods to produce products.** WO2008098254, depositada em 09 fev. 2007 e publicada em 14 ago. 2008. ZEACHEM, INC.

VERSER, D. W.; EGGEMAN, T. J. (2000). **Process for producing ethanol.** EP1165820, depositada em 10 mar. 2000 e publcada em 02 jan. 2002. ZeaChem Inc.

VOEGELE, E. (2012a). Coskata shelves cellulosic ethanol, IPO plans. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 24 jul. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/8966/coskata-shelves-cellulosic-ethanol-ipo-plans>. Acesso em: 21 mar. 2013.

VOEGELE, E. (2012b). Qteros equipment to be auctioned off. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 26 set. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9151/qteros-equipment-to-be-auctioned-off>. Acesso em: 25 jan. 2013.

VOEGELE, E. (2012c). India gets cellulosic demonstration plant, new bioenergy plan. **Biomass Magazine**. Publicado em: 08 nov. 2012. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/8289/india-gets-cellulosic-demonstration-plant-new-bioenergy-plan>. Acesso em: 25 jan. 2013.

VOEGELE, E. (2012d). TMO Renewables, Chinese officials sign MOU for biomass suply. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 29 ago. 2012. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/9067/tmo-renewables-chinese-officials-sign-mou-for-biomass-supply>. Acesso em: 28 mar. 2013.

VOEGELE, E. (2012e). TMO Renewables secures feedstock for proposed Brazil plant. **Ethanol Producer Magazine**. Publicado em: 11 out. 2012. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/9202/tmo-renewables-secures-feedstock-for-proposed-brazil-plant>. Acesso em: 28 mar. 2013.

VOEGELE, E. (2010). BlueFire rebrands, changes name. **Biomass Magazine**. Publicado em: 01 set. 2010. Disponível em: <http://biomassmagazine.com/articles/6451/bluefire-rebrands-changes-name>. Acesso em: 04 jan. 2013.

WERPY, T.; PETERSEN, G. (2004). **Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**, U.S. Department of Energy (2004). Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/library/resultssearch.aspx?Page=1>. Acesso em: 02 maio 2012.

WILKINS, M. R.; ATIYEH, H. K. (2011). Microbial production of ethanol from carbon monoxide. **Current Opinion in Biotechnology**, v.22, p.326-330.

WINGREN, A.; GALBE, M.; ZACCHI, G. (2003). Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks. **Biotechnology Progress**, v.19, p.1109-1117.

WIKIPEDIA (2012a). **Range Fuels.** Publicado em: 22 nov. 2012. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Range_Fuels>. Acesso em: 10 jan. 2013.

WIKIPEDIA (2012b). **Qteros.** Publicado em: 02 nov. 2012. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Qteros>. Acesso em: 25 jan. 2013.

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. G. (1996). **Industrial Organic Chemicals.** New York: John Wiley & Sons, INC. 531p.

WONGTSCHOWSKI, P. (2002). **Indústria Química: Riscos e Oportunidades**. Editora Edgard Blucher LTDA., 2ª edição revista e ampliada. 306p.

WOOD, H. G. (1991). Life with CO or CO_2 and H_2 as a source of carbon and energy, **The FASEB Journal**, v.5, p.156-163.

WOODLAND BIOFUELS (2013). Disponível em: <http://www.woodlandbiofuels.com/>. Acesso em: 22 jan. 2013.

WÖRMEYER, K. *et al.* (2011). Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin, **Bioresource Technology**, v.102, p.4157-4164.

YANEVA, M. (2011). Colombian Colbiocel to build USD 167m ethanol plant - report. **SeeNews.Renewables**. Publicado em: 24 fev. 2011. Disponível em: <http://renewables.seenews.com/news/colombian-colbiocel-to-build-usd-167m-ethanol-plant-report-13639/>. Acesso em: 28 jan. 2013.

YOUNESI, H. *et al.* (2005). Ethanol and acetate production from synthesis gas via fermentation processes using anaerobic bacterium, *Clostridium ljungdahlii*. **Biochemical Engineering Journal**, v.27, p.110-119.

ZEACHEM (2013). Disponível em: <http://www.zeachem.com/>. Acesso em: 04 abr. 2013.