



UFSM

Tese de Doutorado

**BIORREFINARIA: INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS
FÍSICO-QUÍMICO, FERMENTATIVO E TÉRMICO PARA O
APROVEITAMENTO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO.**

André de Lima Cardoso

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil.

2009

**BIORREFINARIA: INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS
FÍSICO-QUÍMICO, FERMENTATIVO E TÉRMICO PARA O
APROVEITAMENTO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO.**

**Por
André de Lima Cardoso**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de
Concentração em **Química Analítica**,
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil.

2009

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**BIORREFINARIA: INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICO,
FERMENTATIVO E TÉRMICO PARA O APROVEITAMENTO DE
SERRAGEM.**

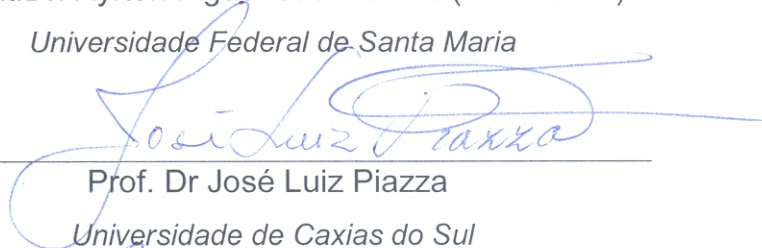
elaborada por **André de Lima Cardoso**
como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins (Orientador)

Universidade Federal de Santa Maria




Prof. Dr. José Luiz Piazza

Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Sydney Hartz Alves

Universidade Federal de Santa Maria



Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti

Universidade Federal de Santa Maria



Prof. Dr. Djalma Dias da Silveira

Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz

Universidade Federal de Santa Maria

Este trabalho é dedicado aos meus pais Sidnei e Lourdes, aos meus irmãos Flávio e Letícia, a minha avó Alzeri e em especial a minha esposa Márcia e a nossa filha Bianca com todo meu amor.

Agradecimentos

Ao **Prof. Tit. Dr. Ayrton F. Martins**, pelo exemplo profissional, apoio, formação e pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, além da orientação e amizade.

Ao **Prof. Dr. Marcos A. Villetti**, pelo apoio e contribuição durante a execução deste trabalho e pelo exemplo de conduta moral e profissional e amizade.

Ao **Prof. Dr. José Luiz Piazza** pelas correções e excelentes sugestões para o aprimoramento deste e dos demais trabalhos do grupo de biorrefinarias do LATER.

Ao **Prof. Dr. Sydney H. Alves** pela colaboração direta no desenvolvimento do trabalho de pesquisa em fermentação.

Ao **Prof. Dr. Djalma da Silveira** pelas valiosas contribuições desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores **Prof. Dr. José Neri G. Paniz, Dr. Valderi L. Dressler, Dr. Sérgio R. Mortari e Dr. Érico M. M. Flores** pelo incentivo e contribuição para a execução e aprimoramento deste trabalho.

Aos colegas do LATER: **Juraci, Danielle, Daniel, Marcelo, Luciane, Carla, Franciele** e, em especial, às colegas grupo de biorrefinarias do LATER: **Paulo Martine** (A lenda), **Daiane Balconi** aluna responsável pelos trabalhos referentes à hidrólise ácida, **Magale Rambo**, responsável direta pelo desenvolvimento do processo fermentativo e **Tiele Rizzeti**, a IC.

Ah, sim, ao pessoal do futebol também.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. resíduos florestais.	15
1.2. Biorrefinarias: conceito.....	16
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivos gerais.....	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Biomassa: conceito e composição química.....	21
3.1.2. Composição química da madeira	21
3.1.3. Características da madeira de eucalipto	26
3.2. Processos físico-químicos.....	27
3.2.1. Hidrólise	27
3.3. Processos fermentativos	30
3.3.1. Micro-organismos.....	31
3.3.2. Produtos da fermentação	32
3.4. Processos térmicos	32
3.4.1. Conversão térmica de biomassa	33
3.4.1.1. Pirólise.....	34
3.4.1.2. Trabalhos em pirólise de resíduos florestais	37
3.4.2. Ativação de resíduos e princípios de adsorção	45
3.5. Planejamento fatorial de experimentos	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Preparo da matéria-prima.....	52
4.1.1. Classificação de partículas.....	52
4.1.2. Secagem	52
4.2. Processo físico-químico: Hidrólise ácida	53
4.2.1. Determinação da glicose	54
4.2.2. Obtenção do ácido levulínico por hidrólise ácida	55

4.2.3. Quantificação do ácido levulínico por LC-MS/MS	56
4.2.4. Investigação do sólido hidrolisado de serragem de eucalipto	57
4.3. Processo Fermentativo.....	57
4.3.1. Quantificação do xilitol por LC-MS/MS	60
4.3.2. Determinação da xilose	60
4.4. Processos Térmicos	61
4.4.1. Pirólise.....	61
4.4.1.1. Qualificação do bio-óleo	63
4.4.1.2. Quantificação do bio-óleo.....	63
4.4.1.2.1. Extração líquido-líquido	63
4.4.1.3. Análise quantitativa por GC-MS	65
4.4.2. Processo de ativação	65
4.4.2.1. Capacidade de adsorção do carvão e carvão ativado.....	67
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
5.1. Processo Físico-químico: hidrólise ácida	69
5.1.1. Determinação da glicose	69
5.1.2. Determinação do ácido levulínico por LC-MS/MS	72
5.2. Processo fermentativo.....	77
5.2.1. Determinação do xilitol	77
5.2.2. Eficiência fermentativa	81
5.3. Processos térmicos	82
5.3.1. Qualificação das substâncias do bio-óleo	82
5.3.2. Quantificação dos produtos comercializáveis do bio-óleo	88
5.3.3. Estudo do carvão de serragem de eucalipto	94
5.3.3.1. Análise por microscopia eletrônica de varredura.....	94
5.3.3.2. Isotermas de adsorção	98
5.3.3.2.1. Influência do pH inicial.....	98
5.3.3.2.2. Análise BET	100
5.3.3.2.3. Análise termogravimétrica	101
5.4. Comparativo entre os processos empregados	102
5.5. Balanço econômico	103
6. CONCLUSÕES	104
7. BIBLIOGRAFIA	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da madeira de eucalipto.	26
Tabela 2. Compostos comercializáveis derivados da pirólise de madeira.....	37
Tabela 3. Compostos fenólicos encontrados no bio-óleo de eucalipto da ACESITA	39
Tabela 4. Compostos fenólicos isolados do líquido da pirólise de madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	39
Tabela 5. Propriedades das frações líquidas obtidas da pirólise de serragem de eucalipto.	41
Tabela 6. Propriedades do carvão da pirólise de serragem de eucalipto.	43
Tabela 7. Programa empregado na determinação de ácido levulínico.....	57
Tabela 8. Programa empregado na determinação de xilitol.....	60
Tabela 9. Teor de glicose gerada por hidrólise ácida de serragem de eucalipto em sistema fechado, à pressão, com ácido clorídrico 4,5%.	69
Tabela 10. Planejamento estrela para o processo físico-químico de obtenção do ácido levulínico por hidrólise ácida de serragem de eucalipto.	73
Tabela 11. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para produção do ácido levulínico por hidrólise ácida.....	76
Tabela 12. Planejamento estrela para o processo fermentativo de obtenção do xilitol por fermentação com <i>Candida guilhermondii</i>	78
Tabela 13. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para produção do xilitol por fermentação por <i>Candida guilhermondii</i>	81
Tabela 14. Percentual de conversão de xilose para fermentação de 72 h de hidrolisado ácido de serragem de eucalipto (H ₂ SO ₄ 1%).....	82
Tabela 15. Percentual das frações obtidas do bio-óleo derivado de serragem de eucalipto.	90
Tabela 16. Determinação quantitativa através de GC-MS de alguns dos compostos presentes nas amostras do bio-óleo de serragem in natura e de resíduo de serragem hidrolisada.....	92
Tabela 17. Compostos fenólicos isolados do bio-óleo de serragem de <i>Eucalyptus grandis</i> obtido pelo processo de pirólise LATER.	93
Tabela 18. Comparativo entre os índices de adsorção de Azul de metileno para os carvões ativados e não ativados de serragem de eucalipto e carvão ativo comercial, em diferentes pH.....	99
Tabela 19. Comparação entre as propriedades dos resíduos carbonosos ativado e não-ativados e do carvão ativo comercial.....	100
Tabela 20. Quantidade dos produtos de interesse por tonelada de serragem de eucalipto relacionada aos processos empregados.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principais processos empregados em biorrefinarias.....	18
Figura 2. Potencial de aproveitamento da celulose.	18
Figura 3. Potencial aproveitamento da hemicelulose.....	19
Figura 4. Potencial aproveitamento da lignina.....	19
Figura 5. Complexo lignocelulósico.....	22
Figura 6. Estrutura celulósica da madeira, adaptada de <i>Beall e Eickner</i>	23
Figura 7. Estrutura química para glucamanas.	23
Figura 8. Estrutura das xilanas.	23
Figura 9. Precursores básicos na formação da molécula de lignina.....	24
Figura 10. Unidades de fenil-propenol constituintes da lignina.	24
Figura 11. Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de <i>Eucaliptus grandis</i>	25
Figura 12. Degradação hemicelulósica frente à hidrólise ácida.	29
Figura 13. Formação de ácido levulínico a partir de celulose.....	29
Figura 14. Esquema de <i>Braido-Shafizadeh</i> para reações de pirólise de biomassa.....	35
Figura 15. Percentual da composição química do bio-óleo de resíduos florestais	38
Figura 16. Frações obtidas de pirólise de serragem de eucalipto.....	40
Figura 17. Espectro de IV do bio-óleo coletado fracionadamente (sistema cow-receiver).	42
Figura 18. Espectros de absorção molecular no UV-vis de solução alcoólica de bio-óleo e solução fenólica, ambas com concentração de 20 mg L ⁻¹	42
Figura 19. Espectro de IV do carvão obtido pelo processo de pirólise de serragem de eucalipto	44
Figura 20. Difratoograma de raios-x para o carvão pelo processo de pirólise de serragem de eucalipto	44
Figura 21. Isotermas BET (V_{ads} versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI	48
Figura 22. Planejamento fatorial para experimentos	50
Figura 23. Planejamento quadrático estrela.	50
Figura 24. Fluxograma do trabalho proposto.	51
Figura 25. Sistema de abertura de amostras empregado na hidrólise ácida.....	54
Figura 26. Sistema pirolítico empregado por <i>Martins et al.</i>	61
Figura 27. Vidraria utilizada no sistema pirolítico LATER:.....	62
Figura 28. Procedimento de extração líquido-líquido.....	64
Figura 29. Esquema do sistema de ativação LATER.....	66
Figura 30. Reator de aço inox utilizado na ativação.....	66

Figura 31. Análise por GC-MS das espécies extraídas com diclorometano do hidrolisado ácido de serragem de eucalipto obtido à 140 °C	70
Figura 32. Análise por GC-MS das espécies extraídas com água do hidrolisado ácido de serragem de eucalipto obtido à 140 °C:	71
Figura 33. Curva analítica de ácido levulínico, com faixa de linearidade de 5 a 200 µg L ⁻¹	72
Figura 34. Cromatograma de solução padrão de 100 µg L ⁻¹ de ácido levulínico com os fragmentos de quantificação e confirmação.	72
Figura 35. Superfície de resposta para o modelo quadrático da obtenção do ácido levulínico por hidrólise ácida.	74
Figura 36. Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento estrela e curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da produção do ácido levulínico.....	75
Figura 37. Curva analítica do xilitol com faixa de linearidade de 5 a 200 µg L ⁻¹	77
Figura 38. Cromatograma da solução padrão de 100 µg L ⁻¹ de xilitol com os fragmentos de quantificação e confirmação.	77
Figura 39. Superfície de resposta para o modelo quadrático da obtenção do xilitol por fermentação com <i>Candida guillhermondii</i>	79
Figura 40. Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento estrela e curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da produção do xilitol por fermentação com <i>Candida guillhermondii</i>	80
Figura 41. Cromatograma de GC-MS obtido para as frações líquidas da pirólise de serragem de eucalipto.....	83
Figura 42. Rendimento da pirólise da fração residual da serragem hidrolisada de eucalipto (lignina)....	88
Figura 43. Comparação entre os espectros de infravermelho para derivado sólido da hidrólise ácida de serragem de eucalipto e lignina	89
Figura 44. Cromatograma (GC-MS) para a mistura de padrões e para as amostras do bio-óleo derivado de pirólise de resíduos de serragem hidrolisada e de serragem in natura:	91
Figura 45. Microscopia eletrônica por varredura de serragem de eucalipto <i>in natura</i>	94
Figura 46. Microscopia eletrônica por varredura do carvão obtido de pirólise à 500 °C.....	95
Figura 47. Estrutura do carvão vegetal.....	95
Figura 48. Formação de estruturas secundárias de carvão vegetal durante a pirólise segundo	96
Figura 49. Microscopia eletrônica por varredura do carvão ativado.	96
Figura 50. Estrutura condensada de carvão vegetal obtido por pirólise à alta	

temperatura ou sob longo tempo de permanência.....	97
Figura 51. Estrutura tridimensional para carvões proposta por <i>Stoeckli</i>	97
Figura 52. Percentual de adsorção de corante de azul de metileno pelos resíduos carbonosos.....	99
Figura 53. Análise BET para os resíduos carbonosos derivados da serragem de eucalipto.	101
Figura 54. TGA para os resíduos carbonosos derivados da serragem de eucalipto.	101

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil.

BIORREFINARIA: INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICO, FERMENTATIVO E TÉRMICO PARA O APROVEITAMENTO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO.

Autor: André de Lima Cardoso

Orientador: Prof.Tit.Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 14 de setembro de 2009.

Com a crescente preocupação mundial em equacionar os impactos ambientais decorrentes do uso intensivo de derivados do petróleo, contínuos e renovados esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de tecnologias alternativas, para o aproveitamento de recursos renováveis, na produção de combustíveis e derivados químico-petroquímicos.

No presente trabalho, investigou-se o uso de tecnologias aplicadas em biorrefinarias (processos térmicos, físico-químicos e biotecnológicos), em escala de bancada, para o melhor aproveitamento do resíduo florestal serragem de eucalipto.

Com o processo térmico pirolítico, já desenvolvido, os estudos foram dirigidos para processos de separação, por extração líquido-líquido, e posterior quantificação, por GC-MS, de compostos da química fina, presentes no bio-óleo de pirólise. Os resultados alcançados confirmam o bom desempenho das técnicas de separação e quantificação propostas.

Além das características da fração oleosa investigou-se também a capacidade de adsorção do carvão pirolítico através de medidas da área superficial BET, interpretação de isotermas de Freundlich e Langmuir, além do índice de iodo e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras do resíduo sólido, ativadas com vapor em sistema construído artesanalmente, apresentaram propriedades adsorventes similares às de carvão ativo comercial.

Na aplicação de processo físico-químico desenvolveu-se processo de hidrólise ácida, sob pressão, em vaso de teflon, para a geração de glicose e ácido levulínico,

que foram quantificados por meio de ensaios PAP Glicose e determinação por LC-MS/MS, respectivamente. Os parâmetros de produção, temperatura e tempo, foram ajustados (otimizados) por meio de metodologia de superfície de resposta. Com baixo teor de glicose, o hidrolisado resultante não oferece é adequado para a produção de bioetanol, porém, pode constituir uma fonte de ácido levulínico. O resíduo sólido obtido, nesta etapa, confirmado como lignina por meio de espectroscopia no infravermelho, apresentou maior percentual de lignóis comercializáveis na fração oleosa obtida por pirólise, quando comparado ao bio-óleo obtido diretamente de serragem.

No processo biotecnológico, nova fronteira na pesquisa em biorrefinarias, submeteu-se o extrato hidrolisado de serragem à fermentação com leveduras do gênero *Candida guilhermondii* para a produção de xilitol, sacarídeo de grande aplicação industrial. Pelo exame dos resultados segundo a metodologia de superfície de resposta é flagrante a influência do tempo sobre o processo fermentativo desenvolvido. O máximo teor deste açúcar, determinado por LC-MS/MS, foi alcançado em temperaturas medianas.

Os processos desenvolvidos, de maneira geral, mostraram-se eficientes no aproveitamento do resíduo florestal serragem de eucalipto. Os resultados obtidos constituem uma pequena contribuição para a pesquisa na área da conversão da biomassa e seus resíduos, em combustíveis limpos, insumos renováveis e produtos verdes para a química fina, petroquímica e farmacêutica – segundo o conceito de biorrefinaria.

ABSTRACT

BIOREFINERY: INVESTIGATION OF PHYSICAL-CHEMICAL, FERMENTATIVE, AND THERMAL PROCESSES FOR THE DEVELOPMENT OF EUCALIPTUS SAWDUST.

With the increasing worldwide concern on the environmental impacts of the intensive use of oil derivatives, renewed and continuous efforts have been made to develop alternative technologies for the use of renewable resources in order to produce fuels as well as chemical and petrochemical derivatives.

In this study, the use of different technologies applied in biorefineries (thermal, physical-chemical and biotechnological processes) in a bench scale for a better utilization of forestry waste from eucalyptus sawdust was investigated.

Since the pyrolytic thermal process has already been developed, we focused on the separation (liquid-liquid extraction) and the quantification processes (GC-MS) of compounds of the fine chemistry present in the bio-oil from pyrolysis. Results confirm the good performance of the separation and quantification techniques proposed.

In addition to the characteristics of the oily fraction, the adsorption capacity of the pyrolytic coal through the measures of BET surface area, the interpretation of isotherms of Langmuir and Freundlich, iodine number index, and scanning electron microscopy (SEM) was investigated. Samples of solid waste, activated with the steam system built by hand, present adsorbent properties similar to the commercially-produced active coal.

In the application of the physical-chemical process, the acid hydrolysis process was developed under pressure in Teflon containers for the generation of glucose and levulinic acid, which were quantified by PAP glucose and LC-MS/MS assays, respectively. Production, temperature and time parameters were adjusted (optimized) using the methodology of response surface. The resulting hydrolyzate, which showed low levels of glucose, did not offer support for the production of bioethanol; however, it may be an important source of levulinic acid. The solid residue obtained at this stage, characterized as lignin by infrared spectroscopy, showed a higher percentage of

marketable lignols in the oily fraction obtained by pyrolysis when compared to bio-oil obtained directly from the sawdust.

In the biotechnological process, the hydrolyzed sawdust extract was sent to fermentation with *Candida guilhermondii* for xylitol production, which is a saccharide with wide industrial application. Findings, based on the methodology of response surface, show a significant influence of time on the fermentation process developed. The maximum content of sugar determined by LC-MS/MS was achieved at mean temperatures.

The processes developed were in general effective in the use of forest waste eucalyptus sawdust. Our results are a small contribution to the research of converting biomass and its waste materials in clean fuels, renewable inputs, and green products for the fine chemical, petrochemical, and pharmaceutical industries according to the precepts of biorefineries.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Resíduos florestais, o problema da geração de serragem de eucalipto.

Graças à vasta biodiversidade, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agroflorestais e agroindustriais, cujo processamento adquire cada vez mais interesse sócio-econômico. Dentre uma grande variedade de recursos figuram os resíduos investigados pelo LATER (Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos/UFSC), derivados de unidades de produção agrícola, a casca de arroz, casca de nozes, caroço de pêssigo, bem como, subprodutos de outras atividades agroindustriais, tais como, papel e celulose, madeira e reflorestamento.

Os resíduos da indústria florestal são usados, na quase totalidade, como energéticos, exceção feita à maravalha, utilizada como cama em aviários; já, a serragem e cascas, que, juntas, correspondem a 45% dos resíduos totais, na maioria dos casos são simplesmente descartadas no ambiente sem o devido cuidado. Estudos mostram que a perda econômica, considerando-se apenas o potencial energético do resíduo gerado na forma de serragem, pode chegar a US\$ 11,90 por metro cúbico de madeira serrada.^[1]

O Brasil possui a maior área plantada de eucalipto do mundo com, aproximadamente, três milhões de hectares. Em 2007, o PIB florestal brasileiro atingiu US\$ 21 bilhões (4% do PIB do país), com exportações de US\$ 4 bilhões.^[1]

No país são geradas 620 mil toneladas/ano de serragem de eucalipto, em sua maior parte, queimadas a céu aberto, descartadas no ambiente ou removidas para aterros inadequados, provocando danos aos ecossistemas, principalmente, a córregos, rios e mananciais de uso municipal ^[2].

A avaliação do setor florestal do estado do Rio Grande do Sul demonstra a existência de 1.600 serrarias, 1.100 fábricas de móveis, 30 empresas de compensados e 386 fábricas de estruturas de madeira, cadastradas. Somente na região dos Campos da Serra existem cerca de 200 serrarias, que utilizam uma superfície florestal de 50.000 ha, gerando 45 toneladas diárias de serragem, além de possuírem 300 mil toneladas de serragem estocadas, constituindo sério problema ambiental.^[1]

¹ Cadastro florestal do Rio Grande do Sul, Departamento de Recursos Naturais Renováveis, 1998.

² MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L., *Química nova*, v.30, p.873-879, 2007.

A utilização da serragem como energético requer soluções criativas, que devem levar em conta não somente os aspectos econômicos, mas também, ambientais. Este resíduo, além de apresentar problemas de diversidade de granulometria, possui alto teor de umidade, dificultando a sua utilização na produção de calor e/ou vapor de processo. Descarta-se a alternativa de aproveitamento da serragem como fertilizante, em aplicação direta ao solo, uma vez que o baixo teor de nitrogênio da estrutura química da serragem é um fator desfavorável para a sua degradação microbiológica, criando-se a necessidade de adição de aditivos nitrogenados para elevar a relação N/C. [3]

Neste contexto, as tecnologias de conversão de biomassa e seus resíduos, empregadas em *Biorrefinarias*, emergem como alternativas para aproveitamento destes resíduos sólidos. [4-5] *Processos térmicos*, como a pirólise [6], podem transformar uma variedade de rejeitos agroindustriais (cascas, folhas, galhos, madeiras, carcaças, etc.), em produtos sólidos (carvões), líquidos (água ácida e bio-óleo) e gasosos (gases combustíveis), precursores de biocombustíveis, bioprodutos e insumos químico-petroquímicos [7]. *Nos processos biotecnológicos*, a matéria-prima biomássica é transformada por microorganismos para a produção de derivados de interesse de biorrefinarias, após separação prévia dos componentes majoritários da biomassa através de *processos físico-químicos*. [8]

1.2. Biorrefinarias: conceito

A expressão *Biorrefinaria* refere-se a um complexo integrado de processos, tecnologias e equipamentos dedicados à produção de energia, combustíveis e insumos químicos, a partir de biomassa.

Tem estreita analogia com a refinaria de petróleo, embora empregue matérias-primas diferentes, renováveis. Ambas as refinarias, de petróleo e biomassa, baseiam-se na mesma estratégia: decompor o complexo molecular em seus constituintes principais e produtos químicos básicos, para usá-los na geração de novos produtos.

³ BUDZIAK, C.R.; MAIA, M.B.F, MANGRICH, A. *Química Nova*, v.27, p.399-403, 2004.

⁴ KAMM, B.; KAMM, M. *Appl Microbiol Biotechnol*, v.64, p.137-145, 2004.

⁵ SADHUKHAN, J, et al. *Chemical Engineering Science*, v.63, p.503 – 519, 2007.

⁶ MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. *Bioresource Technology*. v 98, 1095-1100, 2007.

⁷ DERMIRBAS, *Energy Conversion and Management*, v. 42, p.1357-1378, 2001.

⁸ SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; *Química Nova*, v.24, p.247-251, 2001.

Uma biorrefinaria, pois, pode gerar múltiplos produtos, combinando vários processos que maximizam o aproveitamento da biomassa, minimizando a emissão de poluentes. Um sistema como este pode ser praticamente auto-suficiente, com grande segurança de abastecimento de matéria-prima abundante e renovável, não contribuindo para o aquecimento global.

Desconsiderando-se os processos catalíticos, que constituem um capítulo à parte em biorrefinarias, pode-se classificar as tecnologias de conversão de biomassa em três categorias: *biotecnológicas*, *físico-químicas* e *térmicas* (**Figura 1**).

Tais processos tiram proveito da constituição química da biomassa para gerar insumos de importância econômica e com apreciável valor agregado.

Ainda, dá-se muito destaque também à produção de biodiesel através de reações de transesterificação (alcalina, geralmente), que convertem óleos vegetais em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos – mistura chamada biodiesel em virtude das propriedades combustíveis comparáveis às do combustível diesel N° 2.

O mais aclamado processo biotecnológico de produção de bioetanol envolve a fermentação com diversas cepas aliada à diferentes modalidades de hidrólise (processo físico-químico) para a transformação de açúcares em álcool.

Outras técnicas se utilizam dos demais constituintes da biomassa para, através de processos específicos, gerar produtos de aplicação industrial. Segundo **Schuchardt et al.** ^[8], a degradação da celulose é utilizada na produção de polpas celulósicas e fibras naturais. Para a produção de insumos químicos, a glicose obtida por hidrólise pode ser fermentada a etanol, que então fornece etileno e outros produtos por catálise. A hidrólise da própria glicose com ácidos diluídos pode gerar hidroximetilfurfural, por sua vez, intermediário de vários ácidos carboxílicos de interesse industrial. (**Figura 2**)

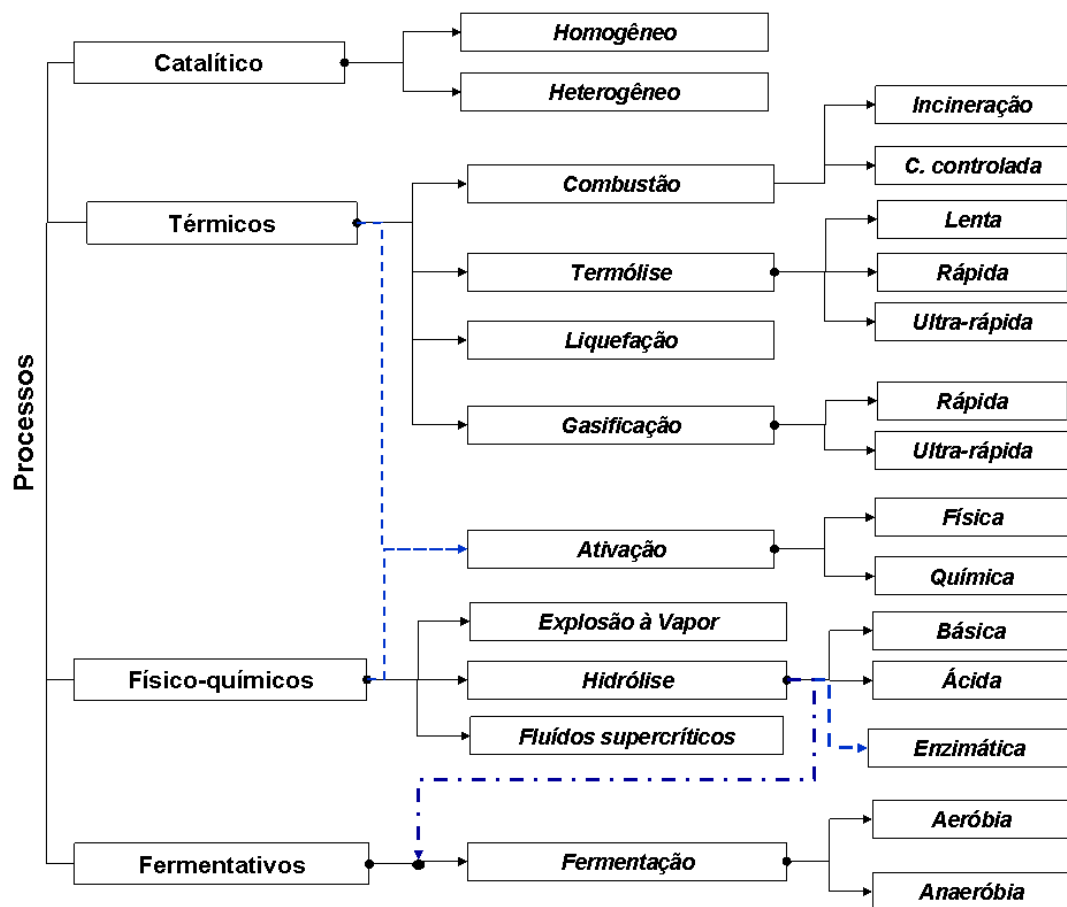


Figura 1. Principais processos empregados em biorrefinarias.

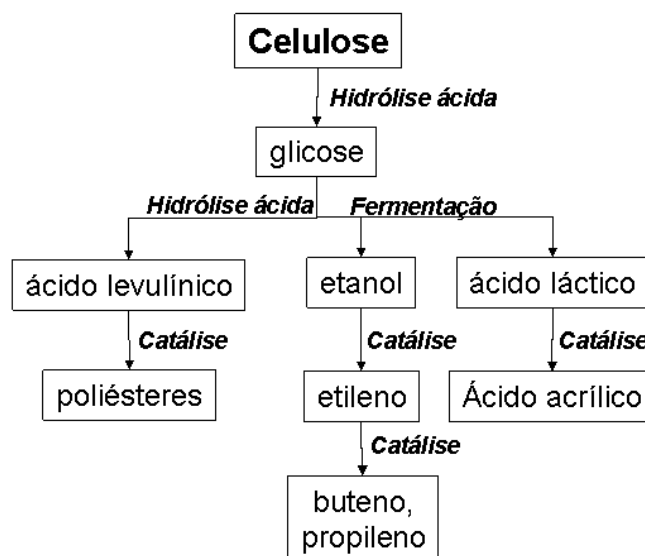


Figura 2. Potencial de aproveitamento da celulose.

Da hemicelulose separada por explosão a vapor (tratamento com vapor superaquecido e despressurização rápida), produz-se furfural e derivados. Pode-se ainda produzir, por hidrogenação catalítica ou fermentação, xilitol, a partir de xilose (Figura 3).

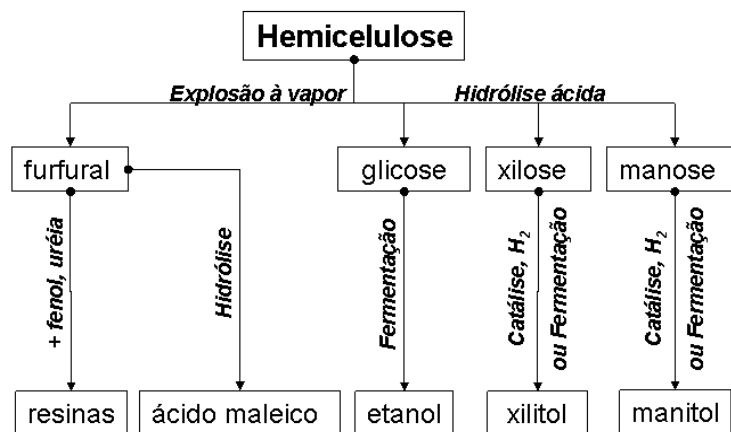


Figura 3. Potencial aproveitamento da hemicelulose

A lignina, derivada de processos térmicos e físico-químicos, apresenta potencial para aplicação na produção de combustíveis, resinas e, principalmente, precursores fenólicos, como vanilol, eugenol e outros, amplamente usados na indústria de química fina (Figura 4).

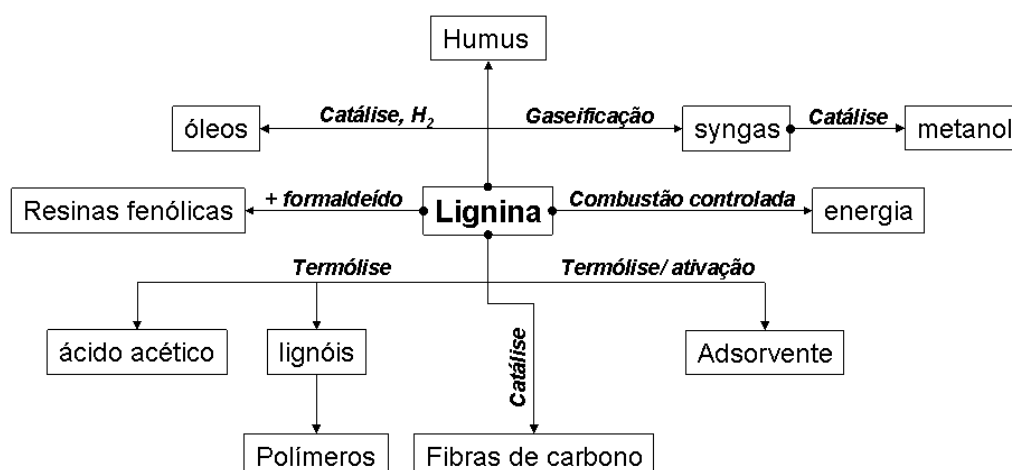


Figura 4. Potencial aproveitamento da lignina.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral a investigação do melhor aproveitamento da serragem de eucalipto, em escala de laboratório e de bancada, pelo emprego de tecnologias de biorrefinaria, como o processo *físico-químico* de hidrólise ácida à pressão, o processo *fermentativo* e o processo *termoquímico* de pirólise.

Além de pretender contribuir para o desenvolvimento do conceito de biorrefinaria, aplicado à agroindústria e ao ramo agroflorestal, a presente tese busca desenvolver solução para o problema de disposição final de resíduos agroflorestais no meio ambiente do estado do RS.

2.2. Objetivos específicos

- desenvolvimento do método de hidrólise ácida, à pressão, da serragem de eucalipto, com ênfase no controle dos parâmetros tempo e temperatura, para a produção de ácido levulínico e glicose, bem como, estudo e aplicação de metodologia analítica para a identificação e quantificação destes produtos;
- determinação de xilitol por meio da fermentação do licor hidrolisado da serragem de eucalipto por leveduras do gênero *Candida guilliermondii*. O estudo da influência dos parâmetros tempo de fermentação e temperatura de hidrólise ácida sobre o processo, constitui outro importante objetivo;
- identificação e quantificação dos componentes comercializáveis, com valor econômico, derivados do bio-óleo (lignóis) da pirólise de serragem de eucalipto *in natura* e do resíduo sólido da hidrólise da serragem;
- determinação da capacidade adsorvente do carvão da pirólise da serragem de eucalipto, não ativado e ativado (com vapor), entre outras determinações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomassa: conceito e composição química

Por biomassa entende-se toda a matéria originada por processos biológicos. Seu conceito abrange todo material derivado do cultivo de plantas ou de adubo animal, mais especificamente, toda a matéria orgânica obtida da madeira de florestas naturais ou plantadas, dos resíduos agrícolas e florestais, dos processos industriais e dos resíduos de origem humana e animal. A produção mundial de biomassa é estimada em 146 bilhões de toneladas por ano, sendo a maior parte originária de cultivos agrícolas e florestais ^[7]. A energia advinda da biomassa é considerada durável, pois, através do manejo correto, pode-se garantir seu ciclo; e, renovável, porque, toda a energia obtida da biomassa origina-se de processos biológicos, que capturaram à energia solar.

3.1.2. Composição química da madeira

A madeira possui composição química heterogênea, constituindo-se principalmente de três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina, em uma proporção aproximada de 5:2:3 (**Figura 5**). Em adição a estes componentes, a madeira ainda contém quantidades variáveis de substâncias de baixo peso molecular, os extrativos, que incluem uma grande gama de compostos orgânicos. No eucalipto, englobam principalmente os óleos essenciais, resinas, taninos, ácidos graxos e pigmentos. ^[9,10]

A celulose é o principal componente da madeira. Caracteriza-se como homopolissacarídeo linear de β -D-glicopiranosose (**Figura 6**), unidades estas interligadas por ligações β (1 \rightarrow 4) glicosídicas. Suas cadeias nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas. A união entre as unidades de celulose formam cordões longos e chatos, através da ligação de hidrogênio. ^[11,12]

⁹ BEALL, F.C.; EICKNER, H.W. **U.S.D.A Forest service Research paper FPL**, US Department of agriculture, Forest products Laboratory, Madison, Wis,1990.

¹⁰ VERVERIS, C.; *et al.* **Bioresource Technology**, v.98, p. 296–301, 2007.

¹¹ SHEBANI, N. *et al.* **Thermochemica Acta**, v.471, p.43–50, 2008.

¹² MAMLEEV, V., BOURBIGOT S., YVON, J. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.80, p.151–165, 2007.

As hemiceluloses (polioses) estão estruturalmente associadas à celulose e são depositadas na parede das células em um estágio anterior à lignina. A natureza química das polioses varia, nas plantas, de tecido para tecido e de espécie para espécie. As polioses, ao contrário da celulose, são compostas por vários açúcares, como: glicose, manose e galactose (hexoses) e, em maior quantidade, por xilose (pentoses), podendo ainda apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos, grupos acetila, formando polímeros de estrutura ramificada e de cadeias mais curtas.

Por possuir massa molecular menor e ligações químicas mais fracas e estrutura amorfa, a hemicelulose é a fração mais suscetível ao tratamento ácido, liberando assim açúcares, que podem ser utilizados para obtenção de insumos químicos.^[13] São classificadas de acordo com os sacarídeos presentes na cadeia principal do polímero: xilanas, mananas, glucamanas, galactanas e pectinas. As glucamanas, por exemplo, apresentam ligações $\beta(1\rightarrow4)$ manose e glicose e $\beta(1\rightarrow6)$ galactose (**Figura 7**). Já as xilanas são homopolissacarídeos formados por moléculas de xilose, unidas através de ligações $\beta(1\rightarrow4)$. No caso de madeiras duras, as xilanas contêm intervalos irregulares com ácido 4-O-metilglucurônico unido às cadeias de xilose por ligações $\alpha(1\rightarrow2)$. (**Figura 8**).^[14]

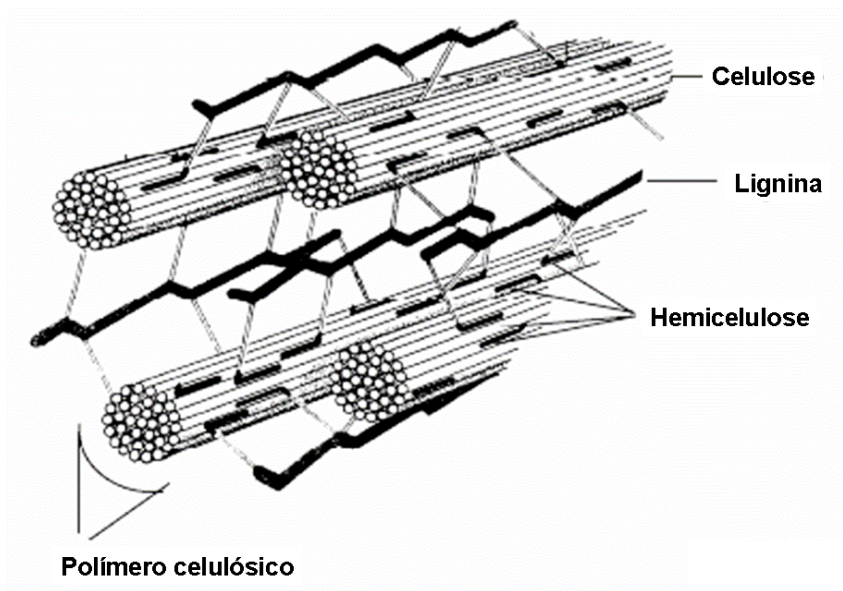


Figura 5. Complexo lignocelulósico.^[9,10]

¹³ PALMQVIST, E.; HAHN-HAGERDAL, B. *Bioresource Technology*, v.74, p.25-33, 2000.

¹⁴ AGARWAL, U.P.,RALPH, S.A. *Applied spectroscopy*, v. 51. p.1648-1655, 1997.

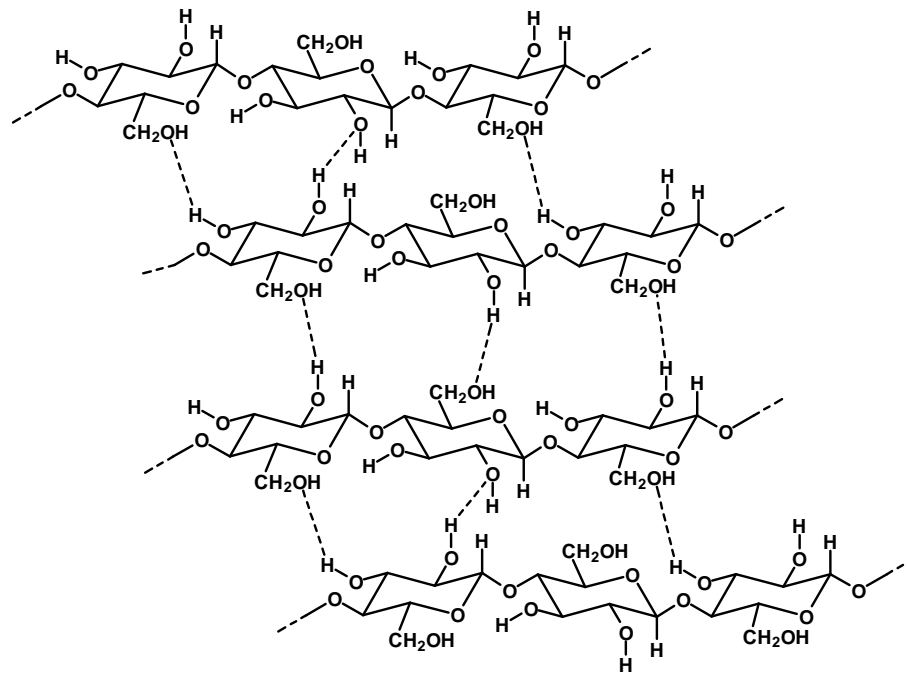


Figura 6. Estrutura celulósica da madeira, adaptada de **Beall e Eickner**. [9]

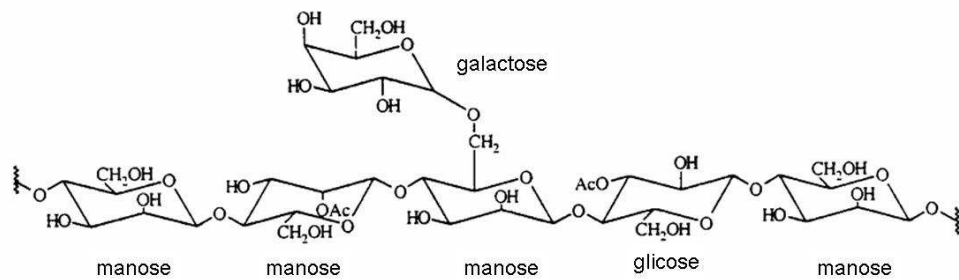


Figura 7. Estrutura química para glucanas. [13,14]

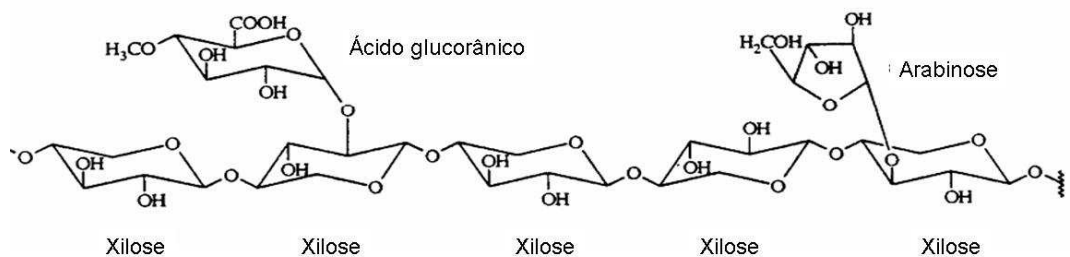


Figura 8. Estrutura das xilanas. [13,14]

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um polímero de alto peso molecular formado por diferentes ligações inter cruzadas de unidades fenil-propanóides (metóxi e hidroxí substituídos) denominados C₆C₃ ou simplesmente C₉, repetidas de forma irregular - derivadas da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico que origina os precursores básicos - álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (**Figura 9**).

Em sua estrutura, é constituída por ligações de diferentes tipos, principalmente, éter (C-O-C) e/ou carbono-carbono. As madeiras duras, ou angiospermas, contêm lignina formada principalmente por unidades de guaiacila e siringila. As madeiras moles, ou gimnospermas, possuem ligninas formadas fundamentalmente de unidades de siringila (**Figura 10**).^[15,16] **Brasileiro et al.**^[17] estimaram a estrutura molecular da lignina para madeira de *Eucalyptus grandis* conforme a **Figura 11**.

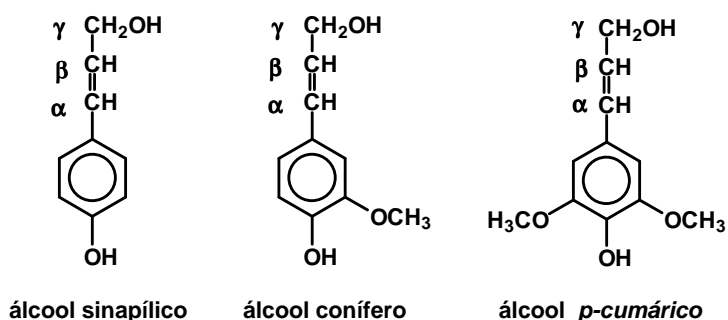


Figura 9. Precursores básicos na formação da molécula de lignina ^[15,16]

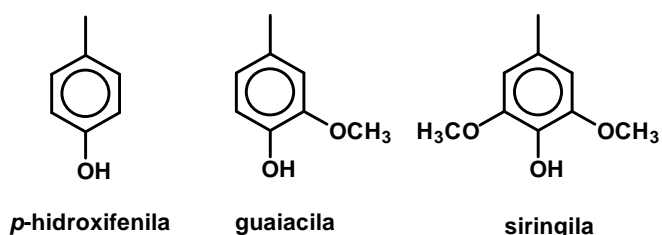


Figura 10. Unidades de fenil-propenol constituintes da lignina. ^[15,16]

¹⁵ SHARMA, R.K. et al. **Fuel**, v.83, p.1469-1485, 2004.

¹⁶ SALIBA, E.O.S. et al. **Ciência Rural**, v.31, p.917-928, 2001

¹⁷ BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE J.L.; PILÓ-VELOSO, D. **Química Nova**, v.24, p.819-829, 2001.

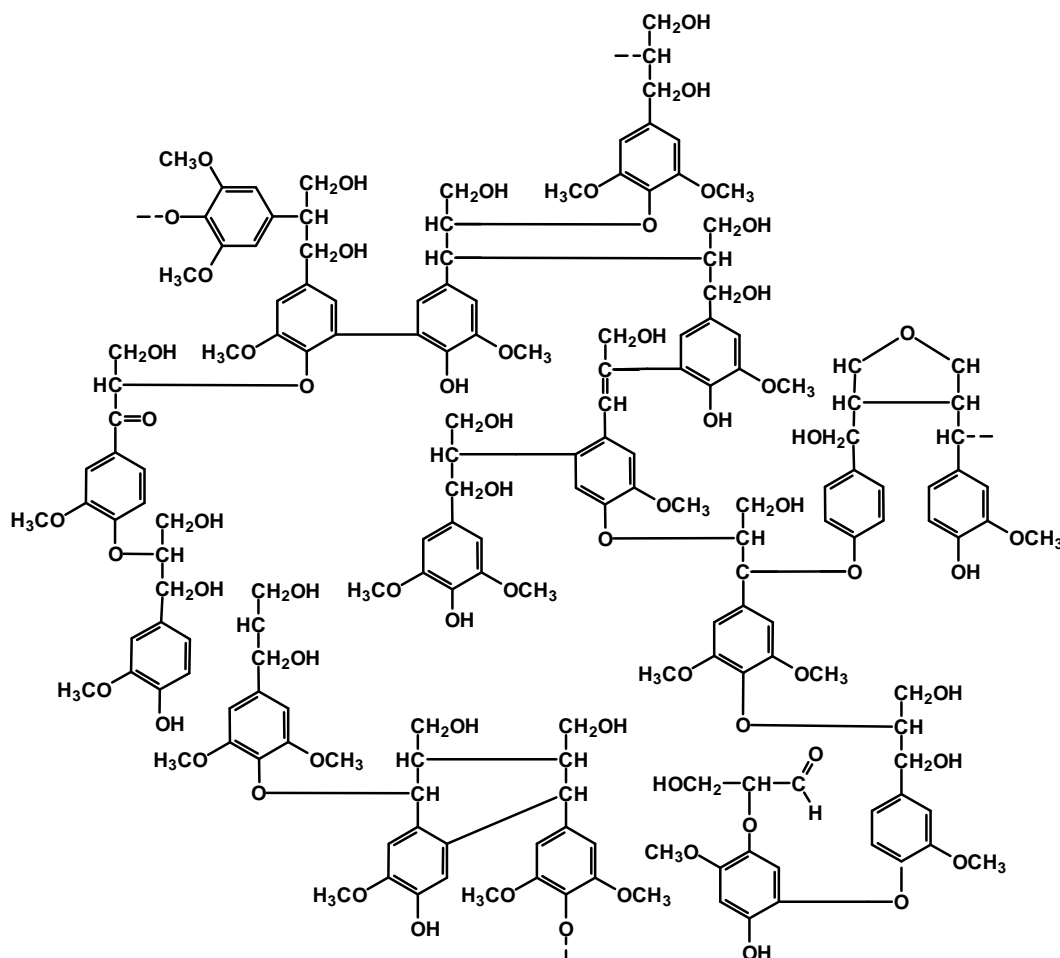


Figura 11. Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de *Eucalyptus grandis* adaptada de **Brasileiro et al.** ^[17]

Os extrativos são considerados constituintes secundários, não fazem parte da estrutura da parede celular. Representam entre 4 a 10% da massa total da madeira seca. São solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e estão presentes, principalmente, na casca.

O óleo essencial é uma mistura complexa de compostos orgânicos voláteis, com até centenas de constituintes distintos, extraídos de vegetais por processos específicos. Há referências da presença de hidrocarbonetos terpênicos derivados do isopreno, álcoois, ésteres, éteres, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, etc. Entre os constituintes, alguns apresentam altas concentrações e são conhecidos como componente principal, como por exemplo, o 1,8-cineol (eucaliptol) presente na maioria das espécies de eucalipto.^[18] Resumidamente, os taninos caracterizam-se por serem compostos oligoméricos constituídos por unidades de estruturas múltiplas

¹⁸ HUBER, G.W.; IBORRA, S., CORMA, A. **Chemical Reviews**, v.106, p. 4044-4098, 2006.

com grupos fenólicos. São divididos normalmente em dois grupos: *taninos hidrolisáveis*, que apresentam estrutura caracterizada pela presença de um poliol como núcleo central, geralmente, *D*-glicose, cujos grupos hidroxila se encontram parcial ou totalmente esterificados por grupos fenólicos; e os *taninos condensados*, constituídos por polímeros de unidades monoméricas do tipo flavonóide. Estas unidades apresentam um heteroanel éter, central, ligado a dois anéis fenólicos derivados de resorcinol ou catecol. Os componentes minerais das madeiras são predominantemente sais de Ca, K e Mg.^[19]

3.1.3. Características da madeira de eucalipto

Classificada como planta de madeira dura (angiosperma), o eucalipto tem se prestado a uma série de aplicações. Além dos usos tradicionais, como lenha, carvão vegetal, celulose e papel, há uma forte tendência em utilizá-lo, também, para usos mais nobres, como fabricação de casas, móveis e estruturas, especialmente, nas regiões Sudeste e Sul, carentes de florestas naturais. **Pereira et al.**^[20] constataram que a madeira de eucalipto possui um teor médio de lignina de 27,2% e poder calorífico de aproximado de 4.340,00 kcal kg⁻¹. A análise elementar da madeira de eucalipto é representada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Composição química da madeira de eucalipto.

Propriedades	Elementos/ substâncias	Valores (%)
Análise Elementar	Carbono	49,00
	Hidrogênio	5,87
	Nitrogênio	0,30
	Oxigênio	43,83
	Enxofre	0,01
Carboidratos	Hemiceluloses	20,50
	Celuloses	51,70
	Lignina	27,20

¹⁹ MORI, F. A. et al. *Revista Árvore*, v.26, p.493-497, 2002.

²⁰ PEREIRA, J.C.D. et al. *Embrapa Florestas*, v.38, 113p, 2000.

3.2. Processos físico-químicos

Processos físico-químicos empregam reagentes químicos, transferência de calor (com ou sem auxílio de pressão) para a obtenção direta de produtos ou de subprodutos químicos, como por exemplo, açúcares fermentescíveis.^[8]

Dentre os mais conhecidos, destacam-se os métodos de *hidrólise*, *explosão à vapor* e *extração* (com vapor ou fluido supercrítico). Citam-se, também, outros processos clássicos, como o *Kraft*, em que a madeira, sob forma de cavacos, é tratada em vasos de pressão (digestores), com soda cáustica e sulfeto de sódio, para dissolver a lignina e obter celulose pura. Esta fibra também pode ser obtida no processo *Sulfito*, onde os cavacos são cozidos em digestores com um licor ácido, preparado com compostos do enxofre (SO₂) e uma base Ca(OH)₂, NaOH ou NH₄OH, além do processo *Sulfato*, que utiliza o mesmo procedimento Kraft, mas com álcalis mais concentrados e temperaturas maiores.

A *ativação* de resíduos sólidos para emprego como adsorvente pode ser classificada tanto como processo físico-químico, pelo emprego de substâncias químicas, como térmico, pelo uso de altas temperaturas.

3.2.1. Hidrólise

Processo de dissolução de biopolímeros naturais, utilizando a água na separação prévia de extrativos (pré-hidrólise ou auto-hidrólise). Tratamentos químicos em meio básico, usualmente, causa degradação da lignina, separando-a da celulose e hemicelulose.

Em meio ácido, a tendência é a hidrólise e a solubilização de polissacarídeos, com geração de resíduo lignínico. Ácidos diluídos, tais como sulfúrico, clorídrico e acético, podem ser usados como catalisadores para hidrólise parcial de materiais lignocelulósicos.

Os ácidos utilizados como catalisadores nos processos de hidrólise liberam prótons que atuam nas ligações glicosídicas entre os monômeros de açúcar nas cadeias poliméricas. O rompimento destas ligações libera uma série de compostos, principalmente, açúcares como xilose, glicose e arabinose.^[8]

A hidrólise de celulose, empregada na produção de polpas celulósicas e na obtenção de fibras naturais, fornece glicose para a produção de etanol, etileno, buteno, propileno, butadieno e ácido acrílico. Polioses separadas por explosão a vapor (tratamento com vapor superaquecido e despressurização rápida), originam furfural, substância empregada na produção de resinas com fenol ou uréia.^[21]

A pré-hidrólise em condições suaves hidrolisa as hemiceluloses em açúcares fermentescíveis, precursores de sacarídeos de interesse industrial. Ainda sob ação de ácidos diluídos, a glicose transforma-se em ácido levulínico e ácido fórmico (insumos para poliéster).^[21]

Ácido levulínico (ácido 4-oxopentanóico), outra substância de interesse neste trabalho, é um ácido carboxílico de pequena cadeia carbônica, com cinco átomos de carbonos ($m=116,00 \text{ g mol}^{-1}$). Por apresentar função cetônica aliada à função hidroxila, é amplamente empregado em sínteses farmacêuticas, bem como na produção de polímeros.^[8]

Pela degradação da celulose e hemicelulose em unidades de glicose ($m=180,00 \text{ g mol}^{-1}$), com intervenção de alta energia vibracional há rompimento do ciclo estrutural do monossacarídeo com formação de hidroximetil-furfural, que, por sua vez, clivado, origina o produto desejado (**Figuras 12 e 13**).^[22]

Conforme a pesquisa realizada por **Horvat et al.**^[23], parâmetros físicos e a constituição química da matéria-prima são preponderantes na obtenção de ácido levulínico. Seus estudos com hidrólise de resíduos agrícolas em reator de aço inox, em diferentes intervalos de temperatura (100 – 250 °C) e tempo (30 -120 min) demonstram que condições extremas resultam em baixo rendimento para o produto em questão. O emprego de diferentes ácidos em baixas concentrações (HCl e H₂SO₄, 2-5%) não apresentaram acréscimo substancial no rendimento.

Manzer et al.^[24] descrevem rendimentos de até 15% de ácido levulínico na conversão de cavacos de eucalipto. Empregaram reator de aço inox, em escala piloto, à temperatura de 200 °C e tempo de conversão de 15 min. O processo utilizando HCl 4,5 % apresentou os melhores resultados.

²¹ RAMOS, L. P. *Química Nova*, .v.26, p. 863-871, 2003.

²² GARROTE, G.; EUGENIO, M.E. LOPEZ, D. *Bioresource Technology*, v.88, p.61-68, 2003.

²³ HORVAT, J. et al. *Tetrahedron Lett.*, v. 26, p.2111-2117, 1985.

²⁴ MANZER, L. E. A Sustainable Source of Chemicals; National Science Foundation Workshop: Catalysis for Renewables Conversion, Arlington, VA, April 14-15, 2004.

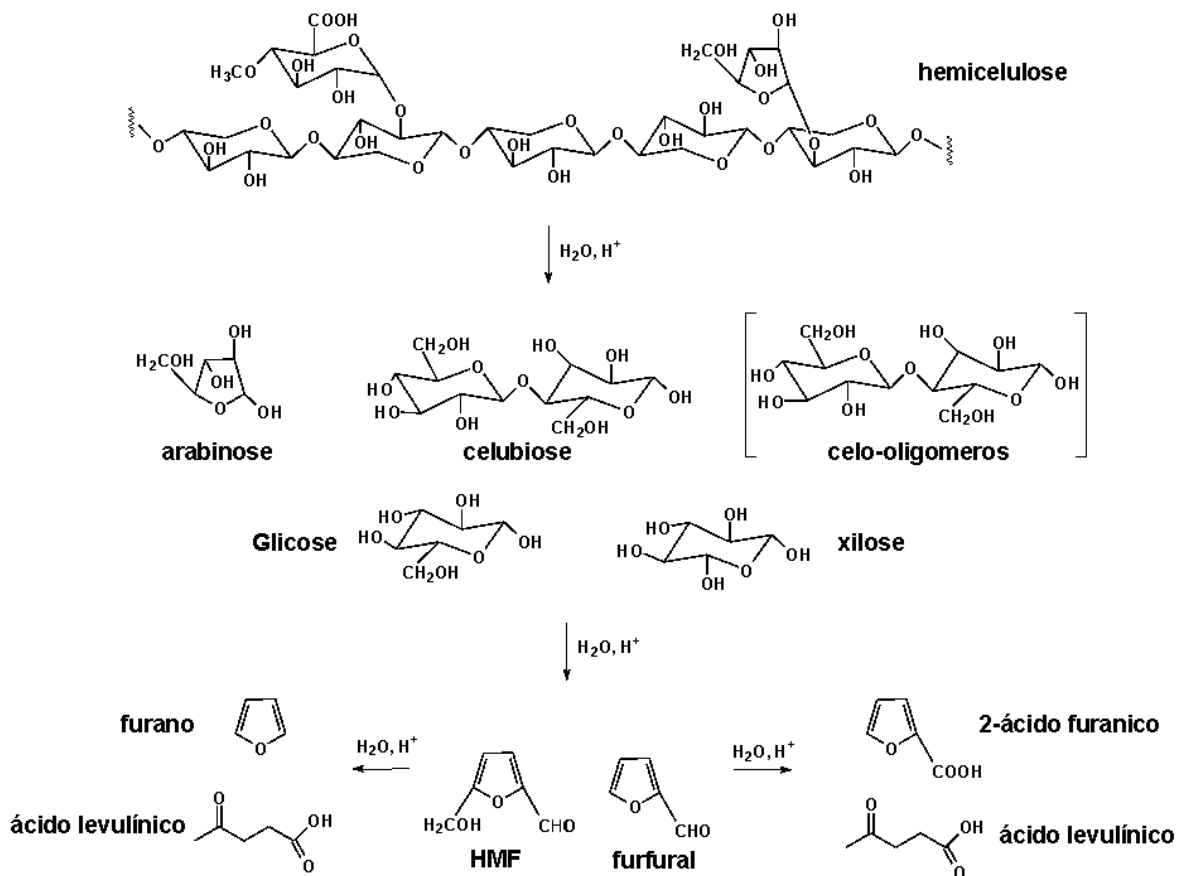


Figura 12. Degradação hemicelulósica frente à hidrólise ácida.

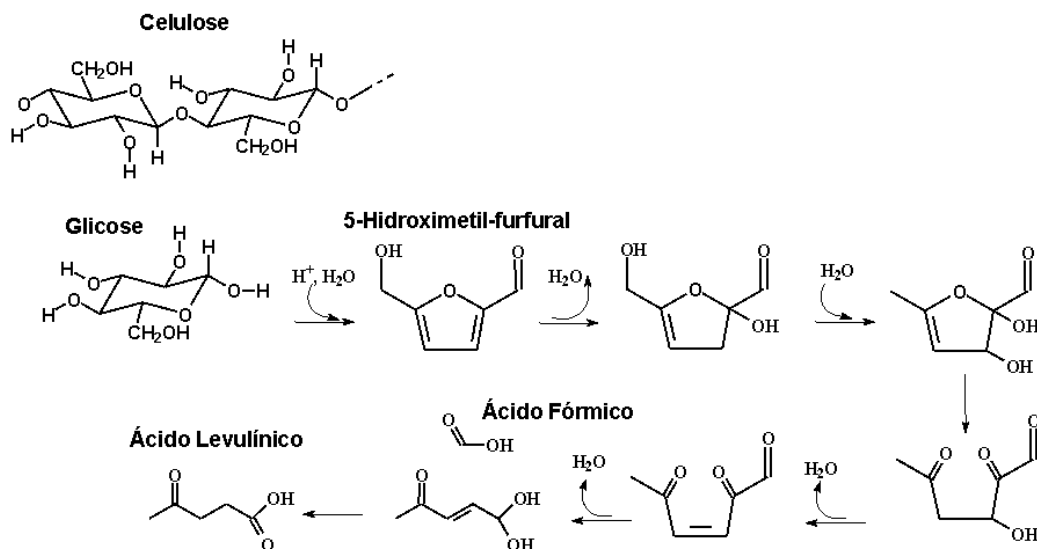


Figura 13. Formação de ácido levulínico a partir de celulose, adaptado de **Garrote et al.**^[23]

3.3. Processos fermentativos

Compreendem os processos hidrolíticos (enzimático ou químico) e fermentativos (aeróbio e anaeróbios) empregados na transformação de açúcares redutores em produtos de interesse.

Em função da sinergia existente entre as várias etapas do processo de hidrólise de material lignocelulósico verifica-se que, na tentativa de descrever e definir as etapas de pré-tratamento e hidrólise do material, é fundamental considerar o sistema de fermentação que será empregado. A hidrólise tem a função de disponibilizar os insumos (açúcares) aos micro-organismos diretamente responsáveis pela fermentação.

Comparativamente às rotas químicas, a rota enzimática conduzida na presença de micro-organismos selecionados, apresenta-se como uma alternativa mais adequada em virtude da possibilidade de serem obtidos rendimentos glicosídicos relativamente elevados, da ordem de 90%; ao mesmo tempo, são obtidos hidrolisados com reduzida toxicidade aos microrganismos da fermentação. Entretanto, a viabilidade econômica deste processo depende, fundamentalmente, de se conseguir fornecimento de enzimas à baixo custo. As vantagens da hidrólise ácida sobre o processo enzimático relacionam-se a disponibilidade, garantia de fornecimento e menor custo dos reagentes, além da maturidade tecnológica e reduzidas restrições em termos de propriedade intelectual.

Nos processos em duas etapas, a hidrólise e a fermentação são realizadas em separado. A vantagem é que, ao decorrerem em separado, ambas as etapas podem ser realizadas em condições ótimas.

No caso de catálise enzimática, a etapa de hidrólise é feita à temperatura ótima da enzima, enquanto que a de fermentação é conduzida à temperatura ótima do micro-organismo (28-32 °C).

Quando se emprega em lugar de enzimas como catalisadores da hidrólise, a hidrólise ácida, é necessário neutralizar-se os hidrolisados antes da fermentação. Ademais, a maior geração de produtos de degradação durante a hidrólise, poderá afetar o micro-organismo responsável pela fermentação.

Nos processos de um estágio, a hidrólise e a fermentação são feitas no mesmo reator. A principal vantagem destes processos é a redução da inibição

pelo produto final, que acontece na operação em duas etapas, já que a presença de micro-organismos fermentadores junto com as enzimas celulolíticas reduz o acúmulo de açúcar no fermentador. Por este motivo se consegue maior taxa de hidrólise e percentagem de conversão em comparação ao processo de hidrólise e fermentação em separado, sendo necessária uma menor quantidade de enzimas, obtendo-se, como resultado, um aumento do rendimento em produto final.

A principal desvantagem deste processo está relacionada com as diferentes condições ótimas de pH e temperatura nas etapas de hidrólise e fermentação, respectivamente. Por este motivo, é necessário conduzir o processo numa condição compatível com as duas etapas. Considerando que a temperatura ótima de hidrólise enzimática fica próxima de 50 °C e que as leveduras convencionais operam em temperaturas em torno de 28-34 °C, é recomendável a utilização de micro-organismos termo-tolerantes, o que onera o processo.

Durante o pré-tratamento do material ligno-celulósico, ou durante a hidrólise ácida, não se obtém somente açúcares e dissolução da celulose e hemi-celulose. Devido às altas temperaturas e condições ácidas, nas quais decorrem estes pré-tratamentos, originam-se uma série de compostos que podem atuar como inibidores potenciais da fermentação. Açúcares gerados na hidrólise, principalmente, da hemi-celulose, degradam-se, originando compostos derivados do furano; o furfural, a partir da degradação das pentoses (xilose e arabinose) e, o 5-hidroximetilfurfural (HMF), como consequência da degradação das hexoses (glicose, manose e galactose). Por sua vez, estes dois compostos podem sofrer degradação em outros produtos. O furfural degrada-se em ácido fórmico com o aumento do tempo de fermentação. O efeito tóxico ocasionado pelos compostos furânicos parece estar associado ao fato de serem aldeídos, quimicamente reativos, podendo reagir com determinadas moléculas biológicas, tais como lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos ou ocasionar danos à membrana celular. ^[25]

3.3.1. Micro-organismos

Micro-organismos ativos (leveduras, fungos, bactérias, etc.) devem conter enzimas específicas para formação do produto de interesse. Procedimentos de seleção natural, bem como desenvolvimento de linhagens recombinantes são comumente utilizados na busca de organismos tolerantes à variação extrema de

temperatura e pH, e à presença de inibidores.

3.3.2. Produtos da fermentação

A imensa maioria dos processos objetiva a produção de etanol. No entanto, outros produtos, atualmente, têm sido considerados prováveis alternativa para o futuro. Uma das vertentes mais comuns aproveita a ação de micro-organismos para a obtenção de derivados químicos, como o biogás - fruto da digestão anaeróbia. Outros produtos nobres, como ácido succínico, xantanas e xilitol, são alvos também de crescente interesse.

O xilitol (1,2,3,4,5-pentahidroxi-pentanol), um dos objetivos deste trabalho, é classificado como um poliol simétrico de massa $152,0 \text{ g mol}^{-1}$, amplamente utilizado na indústria alimentícia como adoçante, de baixo valor calórico ^[25] e por não sofrer reações de Maillard. Não apresentando grupos aldeídicos e cetônicos, não produz o indesejável escurecimento dos alimentos. ^[26] Sua síntese industrial é cara, pois envolve hidrogenação catalítica e altas pressões. ^[27]

Contudo, pode ser produzido por leveduras específicas contendo enzimas *xilose redutase* (EC 1.1.1.2.1), responsáveis pela formação de xilitol a partir de xilose, monossacarídeo derivado da hidrólise ácida da hemicelulose.

Em trabalhos envolvendo aproveitamento biotecnológico de eucalipto, **Canettieri et al.**^[28] utilizaram hidrolisado hemicelulósico de cavacos de eucalipto (*Eucalyptus grandis*), obtidos em autoclave a $156 \text{ }^\circ\text{C}$, com H_2SO_4 1%, e fermentação com levedura *Candida guilliermondii* FTI 20037, conduzida em erlenmeyer de 125,0 mL contendo 50,0 mL de meio de fermentação, em shaker ajustado a 200 rpm, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 72 h.

Os autores verificaram a influência do pH e dos nutrientes sulfato de amônio e farelo de arroz como suplementação do meio. Hidróxido de cálcio foi empregado para remoção de eventuais inibidores. Nestas condições, obtiveram rendimentos de 19% do produto. Com o aumento do tempo de fermentação e o emprego de pH inferior a 4,5 houve decréscimo do rendimento. ^[28]

3.4. Processos térmicos

²⁵ TONG, B. *et al.* **Journal of Biotechnology**, v.457, p. 20-26, 2007.

²⁶ PARAJÓ, J.C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J.M. **Bioresource Technology**, v.65, p.191-201, 1998.

²⁷ MIKKOLA, J. *et al.* **Applied Catalysis A: general**, v.196, p.143-155, 2000.

²⁸ CANETTIERI E. V.; ALMEIDA e SILVA, J. B.; FELIPE, M. G. A. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, 2002.

Processos que, com aquecimento, convertem matéria-prima em energia e insumos, diferem pela temperatura máxima empregada e pelo controle da atmosfera no reator, entre outras características.

3.4.1. Conversão térmica de biomassa

Entre os processos termoquímicos, que submetem diretamente a matéria-prima à ação da temperatura, a *combustão* é a mais amplamente utilizada, visando a conversão da energia química em calor. Envolve temperaturas elevadas (>800 °C). [18]

A *gasificação* [29,30] é a conversão total da biomassa em gases combustíveis através de oxidação parcial da matéria-prima, à altas temperaturas, relativamente. Emprega-se quantidade controlada de ar ou mistura de oxigênio e vapor d'água em proporções variadas. Apresenta, em geral, rendimento de 85-90% de gases, 5% de líquidos e 10% de carvão.

A *liquefação* envolve alta pressão, baixa temperatura, relativamente, e, catalisadores, para a obtenção de líquidos. Requer reatores e sistemas complexos, o que gera alto custo, comparativamente aos demais processos. Sais alcalinos agem como catalisadores da hidrólise das macromoléculas constituintes da biomassa formando fragmentos menores, formadores do óleo, produto final (50% de rendimento). [7]

No processo de *pirólise*, a biomassa é aquecida na ausência de ar (total ou quase), sendo convertida em produtos sólidos, gasosos e líquidos. Segundo **Bridgwater et al.** [16], os produtos obtidos da pirólise de biomassa apresentam uma série de aplicações, destacando-se o uso para a geração de energia e a obtenção de substâncias químicas

²⁹ REED, T.B.; DAS, A. **Biomass Energy Foundation Press**, USA, 1988.

³⁰ MUKUNDA, H.S.; DASAPPA, S.; SHRINIVASA, U., **Renewable Energy**, v.88, p. 699-728, 1993.

¹⁶ BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

3.4.1.1. Pirólise

No processo de *pirólise*, tecnologia também conhecida academicamente como *termólise*, a biomassa é aquecida na total ou quase ausência de ar, sendo convertida em diversos subprodutos sólidos (carvão), gasosos (gás combustível) e líquidos (água ácida e bio-óleo).^[31,32,33] Além da pirólise *lenta*, realizada a 500 °C sob baixas taxas de aquecimento e longos tempos de permanência, o processo pirolítico apresenta outras duas classificações: a pirólise rápida, também realizada a 500° C, mas sob reduzido tempo de residência (5 s) e a *pirólise ultra-rápida*, entre 900 °C a 1.000 °C, sob elevada taxa de aquecimento (1.000 °C min⁻¹) e tempo de residência inferior a 0,5 s.^[34] Todos os sistemas são constituídos por um sistema composto por reatores, condensadores, coletores, etc.^[35]

Durante a termólise, a absorção de energia térmica do meio reacional excita ligações e ocasiona rompimento inicial das ligações mais fracas, seguindo-se da despolimerização das estruturas químicas que compõem a matéria-prima.

Estas reações seqüenciais iniciais, conhecidas como reações primárias, são responsáveis pela formação de voláteis, que, condensados, originam o bio-óleo, gases não condensáveis e o carvão – este último, resultante da parte da matéria-prima que não se volatiliza.

Com a permanência destes produtos à elevadas temperaturas ocorrem novas reações secundárias formadoras de gases leves e outros compostos de menor massa molecular. Tais reações também influem no rendimento dos produtos, de acordo com a variação de fatores de processo, como temperatura máxima, taxa de aquecimento^[36], tempo de residência, tamanho de partícula e concepção do reator.^[37]

Inúmeras reações ocorrem, simultaneamente, durante o processo termolítico, impossibilitando o desenvolvimento de um modelo cinético adequado. Entre os primeiros mecanismos propostos, destaca-se o estudo realizado por **Soltes**^[38], em

³¹ BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C., **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

³² BRIDGWATER, A.V., **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

³³ MCKENDRY, P. **Bioresource Technology**, v.82, p.47-54, 2002.

³⁴ GRAHAM, R.G.; MOK, L.K.; BERGOUNOU, M.A.; DE LASA, H.I.; FREEL, B.A., **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.6, p. 363-374, 1984.

³⁵ PARK, H. J.; PARK, Y.K.; KIM, J.S. **Fuel Processing Technology**, v.89, p. 797 – 802, 2008.

³⁶ BROWN, R. C. **The Future of Renewable Energy Generation in Iowa Symposium**, October 16, 2001.

³⁷ SENSÖZ, S. **Bioresource Technology**, v. 89, p.307-311, 2003.

³⁸ In ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B., **UNIFEI**, julho de 2004.

que as principais reações de decomposição são associadas à liberação de gases e formação de destilado líquido e alcatrão (bio-óleo) em duas fases, uma solúvel e outra insolúvel. As reações secundárias entre os voláteis que se despreendem da matriz sólida, que transcorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa, são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise.

Durante a polimerização ocorrem combinações de um grande número de moléculas de monômeros dando lugar a moléculas maiores. O craqueamento é responsável pela formação de gases e líquidos de baixo peso molecular devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise.

Segundo *Fagbemi et al.*^[39], o esquema de *Braido-Shafizadeh* (Figura 14) demonstra a inter-relação entre os produtos formados a partir da degradação da biomassa (K_1), originando gases (K_2), bio-óleo ou alcatrão (K_3) e carvão (K_4), e a formação de gases a partir da termodegradação dos produtos primários (K_5 , K_6 e K_7), em virtude de reações secundárias.

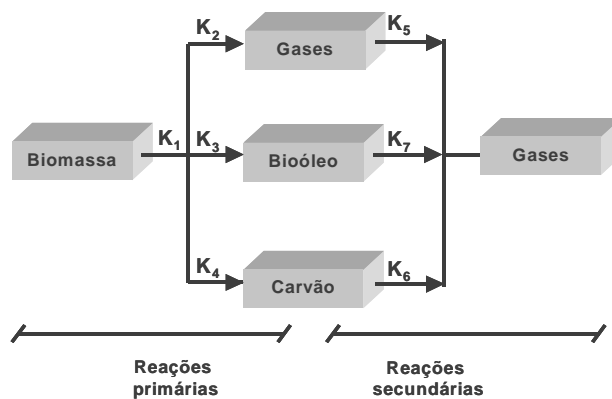


Figura 14. Esquema de *Braido-Shafizadeh* para reações de pirólise de biomassa, adaptado de *Fagbemi et al.*^[39]

Os primeiros produtos das reações de pirólise aparecem à temperatura de 200 °C, com a liberação de água, traços de CO₂, ácido fórmico e ácido acético. A temperaturas na faixa de 200 a 300 °C ocorre a decomposição térmica da hemicelulose, com início da formação do carvão e aumento da volatilização de compostos de menor massa molecular, que, condensados, formam o licor

³⁹ FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. *Applied Energy*, v.69, p.293-306, 2003.

pirolenhoso (água ácida).

Entre 300 e 500 °C tem-se o início da decomposição da celulose e da degradação da lignina, através de reações altamente exotérmicas, produzindo-se grandes quantidades de CO, H₂ e CH₄, álcoois, aldeídos e compostos fenólicos, integrantes do bio-óleo. Reações dos produtos gasosos já formados com o resíduo sólido derivado da lignina ocorrem a temperaturas superiores à 500 °C.

Segundo **Alén et al.** ^[40], os principais produtos da degradação da celulose podem ser divididos em seis grupos (*i*) voláteis, compreendidos como: monóxido e dióxido de carbono, metanol, acetaldeído, ácido acético, hidroxiacetaldeído (glicolaldeído), 1-hidroxi-2-propanona (acetol) e outros hidrocarbonetos com cadeias menores (< C₅); (*ii*) anidropiranoses, como 1,6-anidro- β -D-glicopiranosose (levoglicosano); (*iii*) anidroglicofuranose, como 1,6-anidro- β -D-glicofuranose; (*iv*) dianidroglicopiranosose, como 1,4,3,6-dianidro- β -D-glicopiranosose; (*v*) furanos, como (2*H*)-furan-3-ona, 5-metil-(3*H*)-furan-2-ona, 2-furaldeído (furfural), 5-metil-2-furaldeído e 5-hidrometil-3-furaldeído; (*vi*) outros, incluindo principalmente piranos: 5-hidroxi-2-(hidroximetil)-2,3-dihidro-(4*H*)-piran-4-ona (1,5-anidro-4-deoxi-D-glicero-hex-1-en-3-ulose) e 3-hidroxi-5,6 dihidro-(2*H*)-piran-4-ona (1,5-anidro-4-deoxipent-1-en-3-ulose).

Os principais produtos pirolíticos obtidos da lignina podem ser subdivididos em seis grupos: (*i*) voláteis, como monóxido e dióxido de carbono, dietil éter e ácido acético; (*ii*) catecois, como o catecol, 3-metilcatecol e 4-metil-catecol; (*iii*) vanilinas, identificados como vanilina, homovanilina e vanilina ácida; (*iv*) guaicol, 3-metilguaicol, 4-metilguaicol, 4-etilguaicol e 4-vinilguaiacol e propilguaicol; (*v*) fenóis, como o próprio fenol, 3-metilfenol (*m*-cresol), 4-metilfenol (*p*-cresol), 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, 3-dimetilfenol, 4-vinilfenol, 4-hidrobenzaldeído, 4-alil-2-metoxifenol (eugenol), 2-metoxi-4-(1propenil)fenol (isoeugenol) e naftol; (*vii*) hidrocarbonetos aromáticos (HAPs).

Dos compostos acima citados, muitos são usados diretamente como intermediários em diversas sínteses. Também, utilizados na indústria farmacêutica e alimentícia, depois de separados, podem alcançar valores comerciais consideráveis (**Tabela 2**).

⁴⁰ ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.36, p.1-18,1996

Tabela 2. Compostos comercializáveis derivados da pirólise de madeira.

Compostos	Valor (R\$ kg ⁻¹)
ácido acético *	50,00
anisol**	160,00
catecol**	125,00
etanal*	115,00
fenol*	25,00
furfural**	90,00
guaiacol (2-metóxi-fenol) **	160,00
levoglicosanona**	200,00
<i>m</i> e <i>p</i> -cresol*	85,00
<i>o</i> -cresol*	80,00
siringol (2,6 - dimetóxi-fenol) **	120,00
eugenol**	1.400,00

Fonte: Sigma-Aldrich, 2008. * grau técnico; **p.A

3.4.1.2. Trabalhos em pirólise de resíduos florestais

Entre os principais trabalhos voltados para caracterização de bio-óleo de matriz florestal, destaca-se o de **Oasmaa et al.** ^[41], envolvendo a separação e posterior identificação dos constituintes. Inicialmente, por se tratar de madeira misturada a folhas e cascas, os pesquisadores procederam à extração em n-hexano para retirada de extrativos e, ainda, posterior extração com água. Esta fração aquosa foi separada por filtração e extraída com metanol obtendo-se as frações solúveis (aldeídos, cetonas e monômeros de lignina) e insolúveis (anidro-açúcares).

A fração insolúvel, extraída com diclorometano, gerou duas novas frações: solúveis em diclorometano, contendo derivados da lignina de baixo peso molecular e, insolúvel em diclorometano, contendo derivados da lignina de alta massa molecular (**Figura 15**).

As frações foram identificadas por CG-MS em coluna de sílica HP Ultra de 50 m x 0,32 em filme de 0,52 µm.

⁴¹ OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. *Energy & Fuels*, v.17, p. 433-443, 2003.

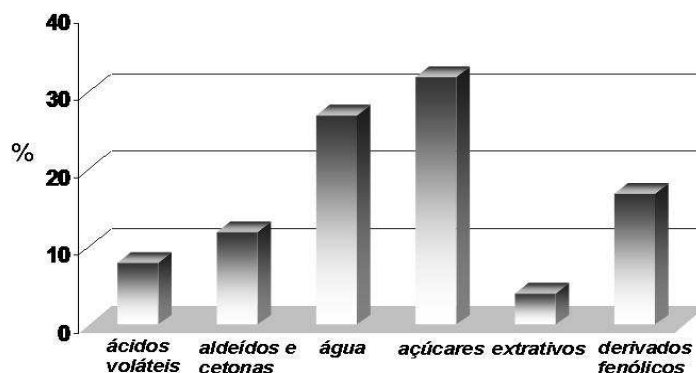


Figura 15. Percentual da composição química do bio-óleo de resíduos florestais (adaptada de *Oasmaa et al.*)^[42].

Amen-chen et al.^[43] investigaram a presença de fenóis no bio-óleo de madeira de eucalipto produzido a 400 °C, atmosfera inerte, pela companhia Aços Especiais Itabira-ACESITA. As análises demonstraram teor de 65,76% de C; 6,38% de H; 0,63% de N e 27,35% de O. Para identificação dos fenóis foram realizadas extrações líquido-líquido em quatro etapas. Inicialmente o bio-óleo foi dissolvido em acetato de etila (1:1, m/m).

Esta dissolução foi submetida à extração com solução aquosa alcalina (1:1 NaOH 5 mol L⁻¹/solução orgânica, v/v) para conversão dos fenóis em íons fenolatos solúveis em água (2). Os fenóis foram regenerados por acidificação ao pH 6 por adição de H₂SO₄ 50% (3). Por último, foi utilizado novamente acetato de etila como solvente orgânico para separar fenóis da solução aquosa (0,5:1 massa de acetato/massa de solução aquosa) (4). Os compostos foram identificados por CG-MS (**Tabela 3**).

Pimenta et al.^[44] identificaram por CG-MS as frações fenólicas que constituem o bio-óleo de madeira de *Eucalyptus grandis* produzido por pirólise lenta (**Tabela 4**) empregando temperatura máxima de 450°C e taxa de aquecimento de 0,9 °C min⁻¹, obtendo rendimentos de 38,5% para carvão, 45,5% de líquidos (bio-óleo + água ácida) e 16% de gases.

⁴² OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. *Energy & Fuels*, v.17, p. 433-443, 2003.

⁴³ AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. *Biomass and Bioenergy*, v.13, p.25-37, 1997.

⁴⁴ PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCIA, M. T.; SOLANAS, A. M. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v.38, p.169-175, 2000.

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e frações fenólicas foram isoladas em coluna cromatográfica de adsorção (ACC) e identificadas por GC-MS. As relações mássicas de HPAs e de frações fenólicas encontradas foram, respectivamente, 48,9 mg g⁻¹ e 8,59% (m/m).

Tabela 3. Compostos fenólicos encontrados no bio-óleo de eucalipto da ACESITA (adaptada de *Amen-che*^[43]).

Compostos	Rendimento, %
fenol	0,30
o-cresol	0,10
m-cresol	0,20
p-cresol	0,10
guaicol	1,00
4-metilguaicol	1,00
catecol	1,30
siringol	2,50

Tabela 4. Compostos fenólicos isolados do líquido da pirólise de madeira de *Eucalyptus grandis* (adaptada de *Pimenta et al.*^[44]).

Compostos	Rendimento, %
fenol	0,15
o-cresol	0,23
m- e p-cresol	0,68
guaicol	0,56
Maltol	0,10
2,4-xilenol	0,10
4-metil-guaiacol	0,82
4-etil-guaiacol	1,18
siringol	3,48
4-metil-siringol	1,05
4-etil-siringol	1,30
4-propil-siringol	1,62
outros	7,94

Martins et al. [2,6] foram, de certa maneira, pioneiros no país no desenvolvimento de estudos detalhados, em escala de bancada, da influência de parâmetros de processo (temperatura máxima, taxa de aquecimento, tamanho de partículas, tempo de residência), bem como, na separação e caracterização das frações pirolíticas (análises elementar e espectroscópicas, toxicidade, capacidade de adsorção e poder calorífico) de produtos de resíduos agro-florestais. Para tanto, desenvolveram sistema artesanal de pirólise em escala de bancada.

Os parâmetros acima mencionados demonstram influência sobre o rendimento dos produtos. O aumento da temperatura, da taxa de aquecimento e do tempo de residência diminuíram o rendimento de carvão e elevaram o rendimento de gases. O maior rendimento em bio-óleo (**Figura 16**), coletado fracionadamente e descontado o percentual de água, foi obtido com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, temperatura máxima final de 500°C, tempo de permanência de 5 min, intermediariamente, a 100, 200, 300, 400 e 500 °C, sob fluxo de nitrogênio de 0,3 L min⁻¹.

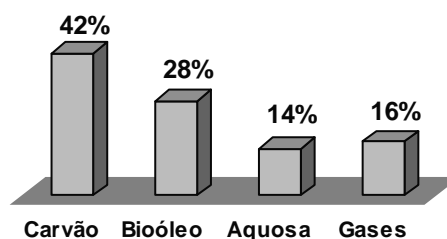


Figura 16. Frações obtidas da pirólise de serragem de eucalipto. [2,6]

A análise elementar das frações líquidas (**Tabela 5**) demonstrou um alto teor de oxigênio, característica dos insumos derivados diretamente da estrutura lignocelulósica [3], muito oxigenada. Segundo **Diniz et al.** [45], a fração oleosa encontrada pelo mesmo sistema pirolítico, com um poder calorífico superior médio de 4.013,0 kcal kg⁻¹ e baixos valores para enxofre e nitrogênio, comparativamente, possibilitam a utilização de bio-óleo de serragem de eucalipto em processos de obtenção de energia (com a vantagem de menor emissão de gases poluentes). A fração oleosa demonstrou ser solúvel em acetona, metanol e etanol.

⁴⁵DINIZ, J.; CARDOSO, A.L.; STAHL, J.A.; VILLETTI, M.A.; MARTINS, A.F. *Ciência e Natura*, v.26, p.25-32, 2004.

Conforme a literatura específica, o bio-óleo de eucalipto é classificado como substância nociva. Os valores DL₅₀ e intervalos de confiança observados, após exposição dos animais a uma e duas doses, foram semelhantes (**Tabela 5**). Estes resultados indicam que o bio-óleo, provavelmente, sofre excreção e/ou metabolização significativa no período de 24 horas, pois drogas de metabolização e/ou excreção lenta, podem ter a sua toxicidade potencializada após exposições repetidas num curto intervalo de tempo. ^[46]

Tabela 5. Propriedades das frações líquidas obtidas da pirólise de serragem de eucalipto. ^[2,6]

Propriedades		Fração aquosa	Bio-óleo
Análise elementar	C (%)	6,8	47,70
	H (%)	11,4	7,70
	O (%)	81,7	44,30
	N (%)	-	< 0,10
	S (%)	-	< 0,10
Toxicidade	1 dose	-	0,71
DL50 (g kg ⁻¹)	2 doses	-	0,93
Teor de água (%)		-	15,00
Densidade (g mL ⁻¹)		1,00	1,28

O espectro de infravermelho (**Figura 17**) do bio-óleo demonstrou uma estrutura predominante fenólica, com bandas características de anéis aromáticos e grupos hidroxila, além da presença de grupos carbonila correspondentes às cetonas e ésteres, e ligações O-C dos grupos metoxil.

Bandas largas em 3.370 cm⁻¹ correspondem ao estiramento O-H do anel fenólico; banda média em 2.950 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-H de aromáticos acoplados à deformação axial da ligação C=O de ésteres e cetonas. Observa-se, também, banda característica de deformação axial normal de C=O de cetonas em 1.717 cm⁻¹ e bandas correspondentes à deformação angular da ligação C=C de aromáticos em 1.525 cm⁻¹ e 1.460 cm⁻¹. A banda localizada em 1.360 cm⁻¹ indica a vibração do anel siringílico, com contribuição do estiramento de C=O e de

⁴⁶ BARROS, S. B. M.; DAVINO, S. C.; **Avaliação da toxicidade**, 2ª ed., Atheneu: São Paulo, 2003.

estruturas condensadas. Em 1.230 cm^{-1} e 1.100 cm^{-1} ocorrem bandas correspondentes à deformação axial simétrica C-O-C dos grupos metoxil (C-O anéis siringílicos).^[47]

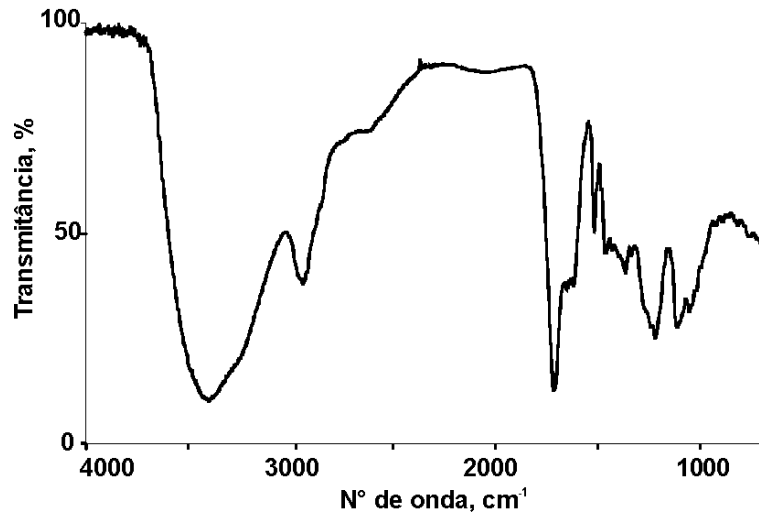


Figura 17. Espectro de IV do bio-óleo coletado fracionadamente (coletor tipo cow-receiver).^[2,6]

O espectro de absorção no ultravioleta (**Figura 18**) de soluções alcoólicas de bio-óleo apresenta bandas características de compostos fenólicos na faixa entre 210 – 260 nm, além de bandas de menor intensidade em 282 nm, correspondentes a grupos carbonila. Foi verificada a presença de fenóis através da comparação entre espectros de UV de solução alcoólica de fenol ($20,0\text{ mg L}^{-1}$) e solução alcoólica de bio-óleo ($20,0\text{ mg L}^{-1}$).

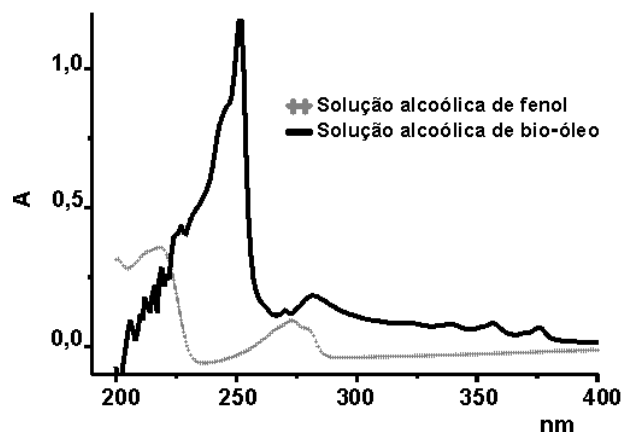


Figura 18. Espectros de absorção molecular no UV-vis de solução alcoólica de bio-óleo e solução fenólica, ambas com concentração de 20 mg L^{-1} .^[2,6]

⁴⁷ ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A.E.; UZUN, B.B.; PÜTÜN, E. *Renewable Energy*, v.24, p. 615-626, 2001.

O carvão residual do processo proposto por **Martins et al.**^[2,6] demonstrou alto teor de voláteis e baixos teores de carbono fixo, correspondendo a carvão de queima rápida, o que não é desejável para processos de obtenção de energia, embora o valor obtido para o poder calorífico superior, de 5.913,50 (kcal g⁻¹), seja próximo àqueles indicados pela literatura para carvão vegetal (6.300,00 kcal g⁻¹).^[48]

Para análise da capacidade adsortiva os autores empregaram métodos clássicos de análise, comparando o sólido obtido com carvão ativo comercial (**Tabela 6**).

O Índice de iodo obtido para carvão de serragem apresentou valor quatro vezes menor em relação ao mesmo índice obtido para carvão ativo comercial, observando-se, portanto, baixa microporosidade. Testes para Azul de metileno demonstraram valores próximos para o carvão pirolítico e o carvão ativado comercial, indicando grau de mesoporosidade semelhantes, fato este que se reflete nos testes de adsorção de corantes têxteis, Ácido vermelho 1 e Amarelo erionyl 2G, cujos resultados são considerados próximos aos dos obtidos para carvão ativado.

Tabela 6. Propriedades do carvão da pirólise de serragem de eucalipto.^[2,6]

	Propriedades	Carvão
Análise imediata	Voláteis (%)	26,00
	Carbono fixo (%)	73,40
	Cinzas (%)	0,60
	Umidade (%)	4,40
	Densidade (g cm ⁻³)	0,10
Testes de adsorção	Índice de iodo (mg g ⁻¹)	179,00
	Índice de fenazona	173,10
	Índice de azul de metileno (%)	95,20
	Carboidratos (%)	22,30
	Corante ácido vermelho 1 (%)	27,30
	Corante amarelo erionyl 2G (%)	59,00

⁴⁸ PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. **Embrapa Florestas**, v 38, p.1-113, 2000.

A análise por infravermelho do carvão (**Figura 19**) comprova estrutura constituída de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, com absorção característica em regiões de baixa frequência. A banda mais importante é resultante da deformação angular fora do plano de C-H na região de 800-675 cm^{-1} . O espectro demonstra banda larga de deformação O-H entre 3.100 cm^{-1} e 3.000 cm^{-1} , devida à adsorção de água pelo resíduo poroso; a mesma banda confunde-se com a deformação O-H do anel fenólico. Observa-se também deformação angular da ligação C=C de aromáticos em 1.600 cm^{-1} e 1.440 cm^{-1} e deformação angular de metilenos terminais em 1.370 cm^{-1} .

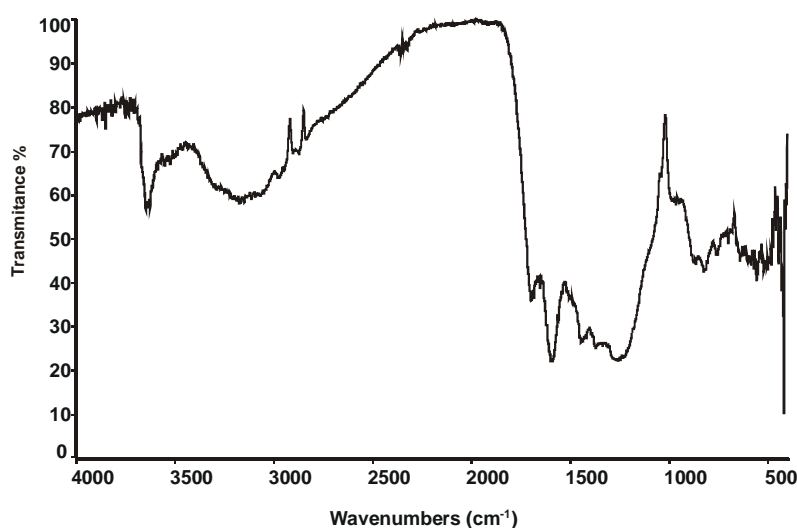


Figura 19. Espectro de IV do carvão obtido pelo processo de pirólise de serragem de eucalipto proposto por **Martins et al.** [2,6]

O espectro de difração por raios-x (**Figura 20**) caracteriza uma estrutura amorfa com reduzida cristalinidade.

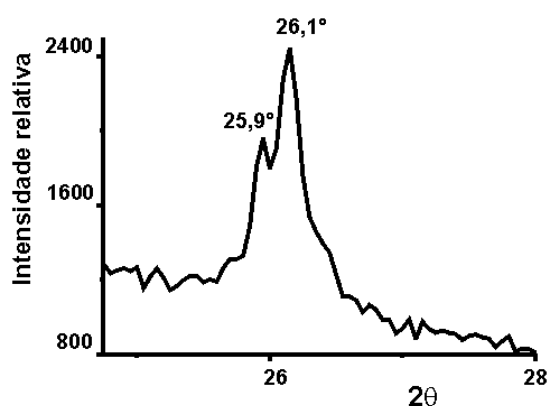


Figura 20. Difratograma de raios-x para o carvão pelo processo de pirólise de serragem de eucalipto proposto por **Martins et al.** [2]

3.4.2. Ativação de resíduos e princípios de adsorção

O processo físico-químico de ativação consiste em duas etapas: a carbonização por termólise do precursor e a ativação propriamente dita ^[49]. A carbonização consiste no tratamento térmico, conhecido como *termólise*, em atmosfera inerte e à temperatura superior a 200° C, empregando-se reator de leito fixo ou móvel (fluidizado, contínuo, com separação de sólidos em ciclones e precipitadores eletrostáticos) ^[50].

Pode ser considerada a etapa de preparação da matéria-prima, removendo componentes voláteis e gases leves (15%) pela degradação do complexo ligno-celulósico, produzindo-se, além de alcatrão ou bio-óleo (25-35%), uma massa de carbono fixo. A ativação de resíduos consiste em submeter o material carbonizado à reações secundárias, visando o aumento da área superficial. Nesta fase será melhorada a porosidade do carvão.

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como, por exemplo, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico ^[51,52] e, reagentes oxidantes, como hidróxido de sódio ou potássio ^[53], em temperaturas superiores a 400°C. O método físico consiste na reação do carvão, à altas temperaturas (>700°C), com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H₂O e CO₂ ou mistura de ambos) ^[54,55] ou metano. ^[56]

Qualquer sólido pode adsorver certa quantidade de gás ou solução; a intensidade ou grau de adsorção desse fenômeno no equilíbrio depende da temperatura, da concentração do adsorbato (ou pressão do gás) e da área específica efetiva do sólido. A adsorção, termodinamicamente favorável, reduz o desequilíbrio das forças atrativas existentes na superfície.

As forças envolvidas na adsorção de gases, vapores e substâncias em sólidos podem ser não específicas (*Van de Waals*), ou específicas, mais fortes, tais como as que se manifestam durante a formação de ligações químicas. As primeiras são

⁴⁹ GERÇEL, O.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, S.; GERÇEL, H. *Applied Surface Science*, 253, 2007, 843-852.

⁵⁰ GOYAL, H.B.; SEAL, D.; SAXENA, R.C. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 2008, 504-517.

⁵¹ LOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.1966-2005, 2007,.

⁵² BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; GORANOVA, M. *Fuel Processing Technology*, v.87, 899-905, 2006,

⁵³ TAN, I.; AHMAD A.L.; B.H. HAMEED, B.H. *Journal of Hazardous Materials*, v.153, p.709-717.2008.

⁵⁴ LOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. *Fuel*, v.87, p.834-84, 2008.

⁵⁵ KEOWN, D. M.; HAYASHI, J.; LI, C. *Fuel*, v.87, p.1127-1132, 2008,.

⁵⁶ HAGHIGHI, M.; SUN, Z.; WU, J.; Y. ZHANG, D. *Proceedings of the Combustion Institute*, v.31, p.1983-1990, 2007.

responsáveis pela adsorção física, e, as últimas, pela adsorção química. ^[57] Na adsorção física, o equilíbrio normalmente é rápido, já que não há participação de energia de ativação; o processo é francamente reversível e ocorre em baixas temperaturas. É possível uma adsorção em camadas múltiplas. Na adsorção química somente são possíveis camadas monomoleculares. Trata-se de um processo que pode exigir uma energia de ativação, sendo, em consequência, relativamente lento, pouco reversível. Necessita de temperaturas mais elevadas quando comparado ao processo físico.

Quando em um processo, a capacidade de adsorção varia com a pressão ou concentração do adsorbato, à temperatura constante, levando-se em consideração o equilíbrio estabelecido, torna-se possível verificar os volumes e quantidades máximas adsorvidas utilizando-se os modelos de isotermas de adsorção. Os modelos mais utilizados correspondem às isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e *Brunauer–Emmett–Teller* (BET). ^[58,59]

O desempenho de adsorção para resíduos carbonoso está relacionado à sua superfície e com a estrutura dos poros que geram uma enorme área superficial. Poros capazes de reter substâncias são formados durante a decomposição térmica da lignina no processo pirolítico e com ativação, como visto anteriormente.

A isoterma de Langmuir é o sistema mais adequado para descrever a adsorção de corante em materiais porosos. É baseada no modelo de quimiossorção, na qual a adsorção é limitada a uma simples monocamada formada sobre a superfície sólida. A entalpia de dessorção é constante e não depende da área superficial coberta; este estudo considera que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e não se movimentam sobre a superfície. ^[60,61,62]

A referida isoterma estima a capacidade máxima de adsorção que é alcançada com o completo recobrimento de uma camada monomolecular completa sobre a superfície adsorvente ^[63]. Pode ser expressa em forma não linear (**equação 1**) e linear (**equação 2**).

⁵⁷ TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A.S. *Quimica Nova*, v.24, p. 808-818, 2001.

⁵⁸ KENNEDY, L.J.; VIJAYA, J.; KAYALVIZHI, K.; SEKARAN, G. *Chemical Engineering Journal*, v.132,p.279–287, 2007

⁵⁹ NEMR, A.; KHALED, A.; SIKAILY, A. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p. 263-275,2008.

⁶⁰ BARNES, G.T.; GENTLE, I. R. *Interfacial science an introduction*, Oxford University Press, New York, p. 170, 2005.

⁶¹ DOGAN, M.; ALKAN, M.; ONGANER, Y. *Water Air Soil Pollut.* v.120, p.229-238, 2000.

⁶² CRINI, G., PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. *Sep.Purif. Technol.*, v.53, p.97-105, 2007.

⁶³ NEMR, A. E.; KHALED, A.; ABDELWAHAB, O.; SIKAILY A. E. *J. Hazard. Mater.*v.152, p.263-269, 2008.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

onde, C_e é a concentração na fase de equilíbrio líquido (mg L^{-1}) do corante, q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido sobre um grama (1,00 g) de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e atinge seu máximo quando ocorre a formação da monocamada completa sobre o adsorvente, K_L é a constante relacionada à entalpia da adsorção (L mg^{-1}) e Q_m é uma constante e esta relacionada com a quantidade de adsorvente adsorvida na monocamada completa (mg g^{-1}).

A isoterma de Freundlich ^[64] é uma equação empírica empregada para descrever sistemas heterogêneos. Pode ser expressa em forma não linear (**equação 3**) e linear (**equação 4**).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração na fase de equilíbrio da solução (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich, que indica a relativa capacidade de adsorção do adsorvente, e a expressão n representa a intensidade de adsorção. Para adsorção química, n é inferior a 1 enquanto para adsorção física, n é superior a 1.

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção, segundo **Brunauer, Emmet e Teller**, (**equação 5**) ^[58,59] é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. Esta isoterma descreve a adsorção em camadas múltiplas.

⁶⁴ NCIBI, M.C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. J. *Hazard. Mater*, v.139, p. 280-286, 2007.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{c-1}{V_m c} \right] \cdot \frac{P}{P_o} \quad (5)$$

onde a constante c é relacionada com o calor de adsorção da primeira camada (Q_1) e o calor de condensação do gás (QL) das camadas subseqüentes (**equação 6**).

$$c = e^{\left[\frac{(Q_1 - QL)}{RT} \right]} \quad (6)$$

Neste caso, P e P_o correspondem, respectivamente, a pressão final e a pressão inicial de saturação do vapor na temperatura de adsorção do sistema. V_m é volume adsorvido na monocamada completa. O gráfico de $P/V(P_o - P)$ versus P/P_o dá origem a uma reta (Isoterma) de coeficiente angular igual a $(c - 1)/V_{mc}$ e coeficiente linear igual a $1/V_{mc}$.

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_o , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais observados na **Figura 21**.

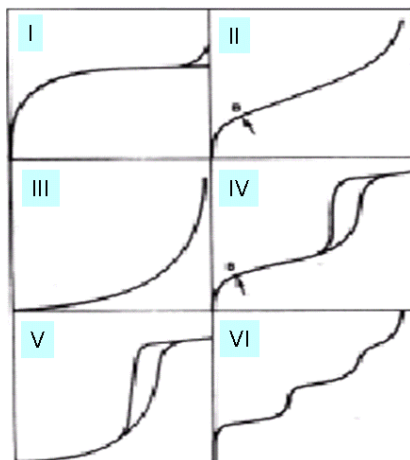


Figura 21. Isotermas BET (V_{ads} versus P/P_o) do tipo I ao tipo VI (Adaptada de **Teixeira et al.**).^[57]

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade com adsorção em monocamadas. As demais isotermas correspondem à adsorção em camadas múltiplas. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente.

As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa.

A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido de baixa porosidade de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. ^[38]

3.5. Planejamento fatorial de experimentos

O planejamento fatorial corresponde ao método multivariado em que se escolhem as variáveis (fatores) a serem estudadas e efetuam-se experimentos com diferentes valores destes fatores.

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM) é uma técnica baseada em planejamentos fatoriais, onde duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, são repetidos quantas vezes forem necessárias até atingir-se uma superfície ótima, a ser investigada. O número de experimentos é dado por $2^K + 2K + n$, onde n é o número de experimentos do ponto central e K é o número de variáveis.

A modelagem é feita normalmente ajustando-se os modelos mais simples, como o linear ($z=b_0 +b_1x +b_2y$) e o quadrático ($z=b_0 +b_1x +b_2y +b_{11}x^2 + b_{22}y^2+ b_{12}xy$). Dentre as metodologias de superfície de resposta, a mais aplicada é a chamada planejamento composto central (ou CCD, *Central Composite Design*), que é combinado por uma parte chamada fatorial contendo $2k$, que compreende todas as interações entre os níveis +1 e -1 (**Figura 22**); com partes axiais, formada por $2k$, com todas as coordenadas do valor médio, exceto uma que é igual a certo valor de α (ou $-\alpha$), e, por fim, por ensaios realizados no ponto central (valor médio).

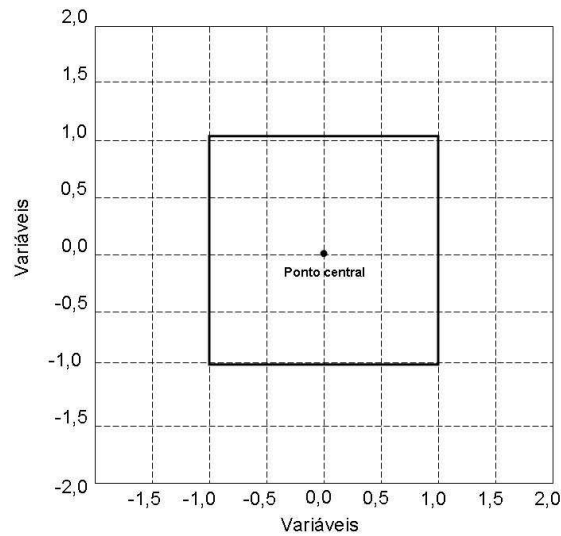


Figura 22. Planejamento fatorial para experimentos

O modelo quadrático, mais apropriado para o trabalho de hidrólise ácida em atmosfera controlada, pode ser ampliado através de planejamento estrela. Neste projeto, acrescenta-se um novo planejamento idêntico, porém, girado em 45° em relação à orientação de partida. O resultado é uma distribuição octogonal. Novos pontos à distância de $\sqrt{2}$ (1,41) são codificados ao ponto central verificado (**Figura 23**). Para cada fator, tem-se uma variável combinada com outra, com máxima combinação e posterior análise.

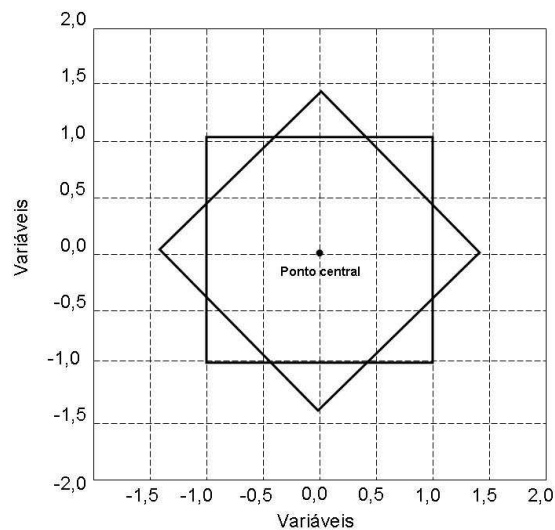


Figura 23. Planejamento quadrático estrela.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta estabelecida nesta tese é da aplicação de processos empregados em biorrefinarias, em escala de laboratório e bancada, para o máximo aproveitamento de resíduos de origem florestal. Poucos projetos utilizam conjuntamente mais de um processo com esta finalidade. Como processo térmico foi investigada a pirólise, tecnologia que gera frações gasosa (gás combustível), líquidas (bio-óleo e água ácida) e sólida (carvão), incluído processo de ativação do carvão. No processo físico-químico desenvolveu-se hidrólise ácida, sob pressão, e fermentação subsequente. As etapas de *caracterização* da biomassa e dos produtos tratam das análises dos produtos sólido (*carvão*) e líquido (*bio-óleo*), obtidos do processo pirolítico. Foi feita quantificação de glicose, xilose e ácido levulínico, derivados de processo físico-químico, e, de xilitol, da fermentação (**Figura 24**). Para estes últimos empregou-se planejamento fatorial com metodologia de superfície de resposta.

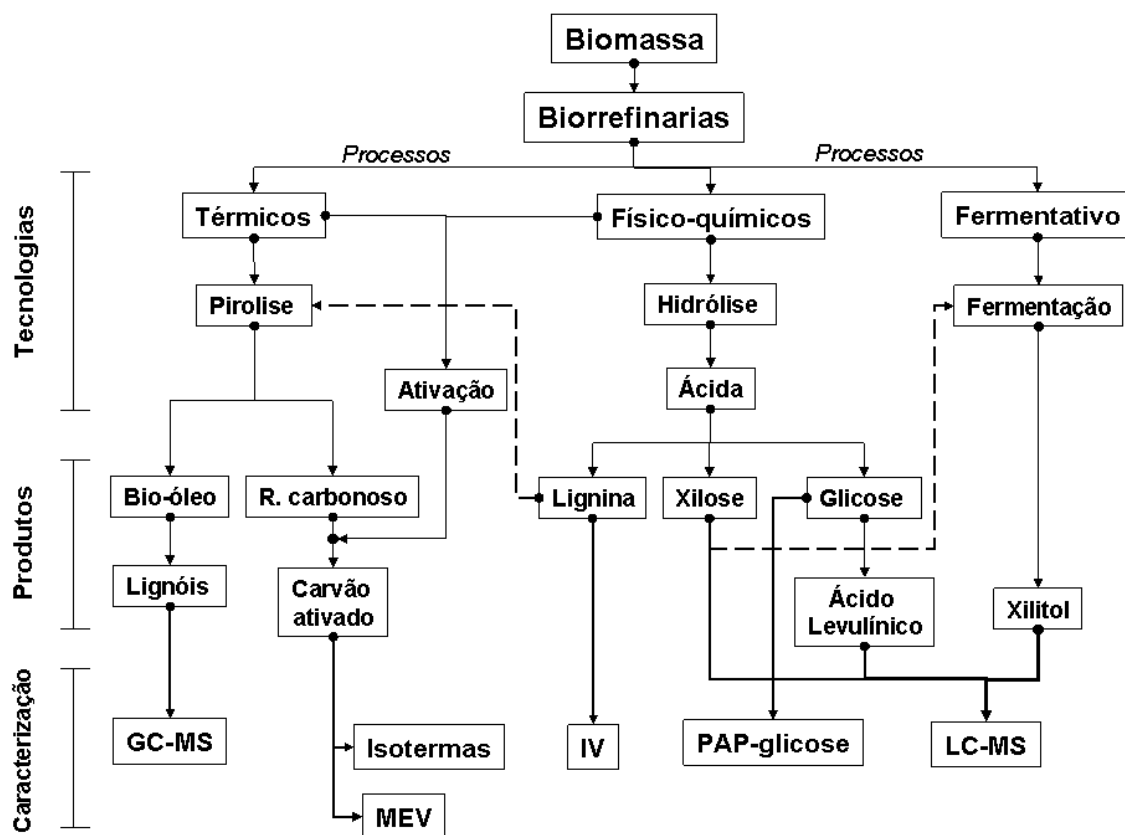


Figura 24. Fluxograma do trabalho proposto.

4.1. Preparo da matéria-prima

Optou-se pela utilização de serragem de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) de madeira local, justamente, pelo grande volume de resíduos florestais gerados no país. Foram comparados, respectivamente, na pirólise e na ativação físico-química, o resíduo sólido da hidrólise ácida da serragem de eucalipto e o carvão da pirólise (carvão).

4.1.1. Classificação de partículas

A matéria-prima serragem de eucalipto foi classificada em peneiras de 48 mesh, separando-se as partículas de diâmetro 0,24 mm ($>0,18$ mm e $< 0,30$ mm) para fazer o trabalho. O tamanho de partículas exerce influência, indubitavelmente, sobre os processos térmicos como verificado nos trabalhos de **Martins et al.**^[2,6] e, por consequência, sobre os demais processos a serem empregados.

4.1.2. Secagem

A secagem prévia é necessária para a retirada de água (~10%), naturalmente presente na biomassa. Nos processos propostos, fez-se a secagem da biomassa (serragem in natura, carvão e resíduo sólido da hidrólise ácida da serragem), em estufa, à temperatura de 100°C, durante 2 horas, período este suficiente para chegar-se a peso constante.

Equipamentos

Para a classificação da biomassa empregaram-se peneiras do sistema de agitação marca Bertel (Caieiras, SP, Brasil) (www.bertel.com.br). Para secagem utilizou-se estufa Biomatic (São Carlos, Brasil) (www.biomatic.com.br) e balança Marte modelo Al 500 (Santa Rita do Sapucaí/MG, Brasil) (www.martebal.com).

4.2. Processo físico-químico: Hidrólise ácida

O desenvolvimento do processo de hidrólise ácida envolveu a aplicação de sistema fechado, à pressão, com vasos de teflon (Bergoff, Berlim, Alemanha), a diferentes temperaturas e pressões (50-65 atm). O uso de pressão auxilia na decomposição da celulose, exigindo temperaturas mais baixas. Para o cálculo da pressão utilizou-se a equação para gases reais (**equação 7**).

$$\left[P_2 + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = n.R.T \quad (7)$$

Sendo n o nº de mols, V o volume do recipiente (L), R constante dos gases ($0,0082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura. As constantes a ($5,464 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$) e b ($0,03049 \text{ L mol}^{-1}$) referem-se à água no estado vapor e permitem correção da equação dos gases ideais aplicada a gases reais. O cálculo foi realizado considerando a água de diluição do ácido clorídrico.

As amostras foram submetidas, inicialmente, às temperaturas sugeridas na literatura. No entanto, constatada a ausência do açúcar precursor do produto de interesse, pelo teste quantitativo PAP Glicose, e comprovada por meio de GC-MS, variaram-se gradualmente as condições de temperatura, pressão e tempo do processo.

Confirmada uma condição mais branda de hidrólise como mais favorável, voltou-se à análise através de metodologia de superfície de resposta. Para estudo dos parâmetros de processo foram escolhidas como variáveis independentes a temperatura e o tempo, e, como variável dependente, o rendimento em produto. Tomaram-se como constantes a massa de serragem e o volume e a concentração de ácido mineral. Os experimentos foram feitos aleatoriamente para impedir a associação de erros atípicos a determinadas combinações de níveis. O resíduo sólido, obtido por hidrólise ácida à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min de conversão, foi utilizado na obtenção de bio-óleo de pirólise. Para elucidação da estrutura química deste resíduo, submeteu-se o mesmo à análise espectrofotométrica por infravermelho (IV).

O procedimento hidrolítico definitivo consistiu em adicionar-se ao vaso de teflon (250 mL), 1,00 g de serragem de eucalipto (previamente seco) e, a seguir, 10,00 mL de HCl 4,5%.

O recipiente fechado foi acondicionado em morteiro de aço inox e aquecido

em sistema específico para tal. Decorrido o tempo de hidrólise ácida, após arrefecimento, as amostras foram filtradas em filtro qualitativo (faixa azul), sendo o hidrolisado líquido recolhido em erlenmeyer, possibilitando a separação dos produtos e dos sólidos residuais, não degradados (lignina). Os experimentos foram realizados em triplicata.

Instrumentação

Como suporte instrumental foram utilizados Sistema de Abertura de Amostras à pressão (Bergoff, Berlim, Alemanha), com vaso de teflon de 250 mL e sistema específico de aquecimento (**Figura 25**). O procedimento de filtração empregou filtros qualitativos, faixa azul, de 90,00 mm e 2,0 micra de porosidade (Whatman, Springfield Mill, Reino Unido).

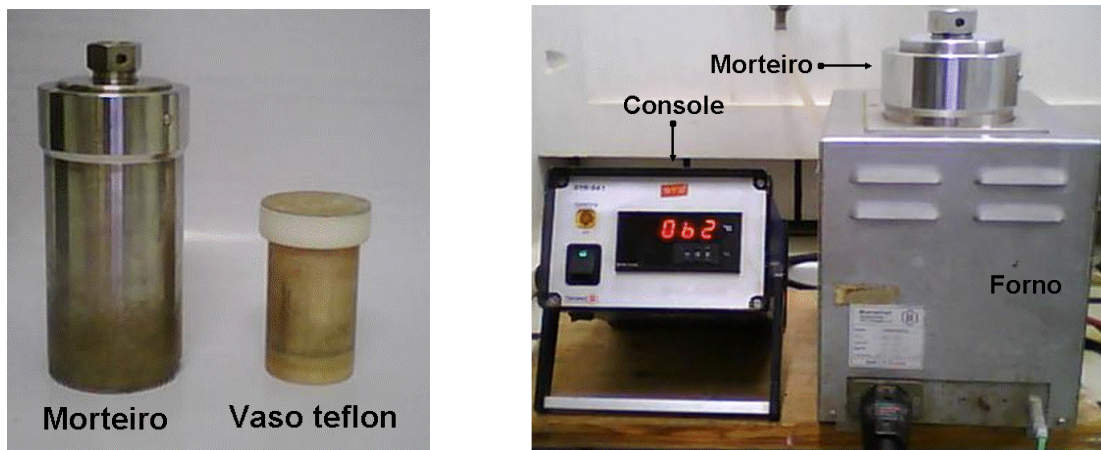


Figura 25. Sistema de abertura de amostras empregado na hidrólise ácida.

4.2.1. Determinação da glicose

Para a determinação de glicose empregou-se o teste quantitativo GLICOSE PAP, enzimático, que emprega *glicose oxidase* (GOD) como catalisador. O teste implica na formação de peróxido de hidrogênio, que reage com 4-aminoantipirina e fenol, produzindo o composto antipirilquinonimina, vermelha. O procedimento consiste em adicionar-se a 1,0 mL da amostra do hidrolisado, neutralizado com bicarbonato de sódio, 1,0 mL da solução de catalisador enzimático, seguido dos compostos 4-aminoantipirina e fenol.

Fez-se o mesmo procedimento com solução padrão de glicose. As soluções-alíquotas foram levadas a banho Maria (37 °C, 15 min), juntamente com o branco, contendo somente os reagentes. Determinou-se a absorvância das soluções em 505 nm. A quantidade de glicose, em mg dL⁻¹, é determinada pela razão entre a absorvância da amostra e a absorvância do padrão.

Para a determinação de glicose por GC-MS, o hidrolisado obtido acima de 140 °C foi inicialmente separado por extração em Fase Sólida (SPE), com cartuchos C18, com solvente diclorometano e lavagem com água destilada-desionizada (< 5 µS cm⁻¹). Experimentos realizados em triplicata.

Na técnica analítica empregou-se temperatura inicial de 60 °C (2 min) e final de 250 °C (5 min), taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, fluxo de 1mL L⁻¹, com temperatura do injetor e do detector, de 250 °C. Empregou-se injeção de amostra de 0,5 µL com split de 1:20

Reagentes

4-aminoantipirina, glicose, diclorometano e fenol (Merk, Darmstadt, Alemanha).

Instrumentação

Para método PAP Glicose empregou-se o Espectrofotômetros Femto 432 (www.femto.com.br) e Shimadzu MultiSpec-1501 (www.shimadzu.com). Para a análise por GC-MS utilizou-se Cromatógrafo Varian Saturn 2100-T (www.varianinc.com), com coluna HP (30,00 m x 0,25 mm x 0,25 µm), acoplado a detector de espectrometria de massas. A extração por SPE foi realizada com cartuchos C18, 500 mg 6 mL⁻¹ (Phenomenex, Torrance, CA, Estados Unidos)(www.phenomenex.com).

4.2.2. Obtenção do ácido levulínico por hidrólise ácida

O cálculo do rendimento teórico envolveu a concentração de celulose em um grama de serragem e a de hidrolisado obtido. Levou-se em consideração a relação de massas entre o reagente, glicose e o produto, ácido levulínico. Para tanto,

considerou-se que a celulose seria totalmente transformada em glicose e, esta, no ácido desejado (**equação 8**).

$$\text{Percentual teórico de rendimento para ácido levulínico: } \frac{m_d \cdot V_h}{10 \cdot n} \quad (8)$$

Onde m_d significa massa determinada de ácido levulínico (g); V_h é o volume do hidrolisado e n corresponde a uma constante relacionada à presença de celulose por g de serragem e a relação mássica de glicose por ácido levulínico.

4.2.3. Quantificação do ácido levulínico por LC-MS/MS

Os parâmetros da análise por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa, os parâmetros da fonte de ionização foram estabelecidos através de injeção em fluxo (FI) do padrão.

A separação cromatográfica foi efetuada em coluna de fase reversa XDB - C18 com volume de injeção de 5 μ L e temperatura de 30 °C para o forno e coluna foi empregada. Utilizou-se programa de gradiente combinando as fases móveis A (solução aquosa de ácido fórmico 1%, v/v) e B (acetonitrila: 1% ácido fórmico, v/v) conforme programação verificada na **Tabela 7**.

Instrumentação

Coluna de fase reversa XDB - C18, ZORBAX Eclipse (5 μ m; 4.6 x 150 mm) e Cromatógrafo Agilent Série 1200 acoplado a espectrômetro de massas API 4000 Q-Trap - Applied Biosystems (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, Estados Unidos) (www.chem.agilent.com).

Reagentes

Acetonitrila e Ácido fórmico grau HPLC (Merk, Darmstadt, Alemanha).

Tabela 7. Programa empregado na determinação de ácido levulínico.

Passos	Tempo total, min	Fluxo, $\mu\text{l min}^{-1}$	H ₂ O + 1% ácido fórmico,%	ACN + 1% ácido fórmico,%
0	0,00	800,0	100,0	0,0
1	1,00	800,0	100,0	0,0
2	3,00	800,0	20,0	80,0
3	6,00	800,0	20,0	80,0
4	6,01	800,0	100,0	0,0
5	10,0	800,0	100,0	0,0

4.2.4. Investigação do sólido resultante da hidrólise ácida de serragem de eucalipto

O espectro de IV foi feito com pastilhas de KBr em espectrômetro de infravermelho Nicolet-Magna 500 (www.nicolet.com), com janela espectral de 400 - 4000 cm^{-1} , assistido por acessório de Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR).

4.3. Processo Fermentativo

Em metodologia desenvolvida no **LATER** e implementada em parceria com o **Laboratório de Pesquisa Micológicas (LAPEMI)**, o experimento de obtenção de xilitol envolveu fermentação em duas etapas, a primeira compreendida como hidrólise ácida e, a segunda, a fermentação propriamente dita, como forma de obter as melhores condições possíveis frente à utilização de micro-organismos não pré-selecionados para uso fermentativo. Empregaram-se soluções de ácido sulfúrico 1%, em temperaturas e períodos preditos por planejamento fatorial.

Optou-se pela hidrólise ácida em autoclave, pois, diferentemente do sistema à pressão em vaso de teflon, usado para obtenção de ácido levulínico, em condições mais severas de temperatura e pressão ocorre deterioração da xilose em furfural, bem como degradação da glicose em hidróxi-metil-furfural (HMF), compostos potencialmente inibidores da fermentação.

Na etapa catalisada por ácido, adicionou-se solução de ácido sulfúrico 1% em uma proporção entre massa seca de serragem de eucalipto e volume de solução

ácida de 1:10, em balão de 5 litros. O balão foi introduzido em uma autoclave de 18 L, ficando 60 minutos sob a ação de vapor à temperatura predita por planejamento fatorial.

De cada batelada (em duplicata), obteve-se em média 201,20 mL ($\pm 0,23$) de hidrolisado, que foram centrifugados e, posteriormente, filtrados, para a separação de resíduos sólidos constituídos de celulignina. A fração obtida foi concentrada, pela redução de volume sob vácuo, em rota-evaporador a 90 °C. Após a etapa de concentração, o hidrolisado foi tratado com 2,5% (m/v) de carvão ativo, sob agitação, à 50 °C, por 60 min, com o propósito de aumentar a fermentabilidade, isto é, eliminar derivados de fenóis e furanos, bem como ácidos alifáticos de baixa massa molecular, que inibem a ação enzimática. Neutralizou-se o licor com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Na segunda etapa, alíquotas de 110,00 mL do hidrolisado tratado foram empregadas no processo fermentativo em incubadora, sob constante movimento giratório, em períodos preditos por planejamento fatorial.

O inóculo foi preparado a partir de um repique da levedura *Candida guilliermondii*, mantidas na coleção de cultura do Hospital da Universidade Federal de Santa Maria Santa/RS, em meio ágar-ágar, com extrato de malte a 4 °C. Utilizaram-se soluções concentradas de 20 g L⁻¹ de xilose; 3,00 g L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ e 0,10 g L⁻¹ CaCl₂.2H₂O. Todas as soluções foram preparadas separadamente e esterilizadas a 121 °C por 20 minutos, exceto a solução de xilose, que foi autoclavada a 112 °C, por 15 minutos. As soluções foram misturadas de forma a se obter a concentração desejada de cada nutriente no meio de cultura. Os frascos inoculados foram incubados a 30 °C, 200 rpm, por 24 h. Em seguida as células foram separadas por centrifugação (1100xg por 20 minutos) e ressuspensas no meio de fermentação. O pH inicial do meio foi ajustado para 4,5 com solução de NaOH 6,0 mol L⁻¹.

Reagentes

(NH₄)₂SO₄, CaCl₂.2H₂O, NaOH (Merck, Darmstadt, Alemanha); carvão ativo granular da marca Synth (São Paulo, Brasil).

Instrumentação

Foram usados: Autoclave inoxidável Phoenix, aço inoxidável AISI 316, 18 L (Phoenix Indústria, Araraquara, SP, Brasil) (<http://www2.phoenix.ind.br>); rota-evaporador Yamato water bath BM 210 (Yamato Scientific America, Tokyo, Japão) (<http://www.yamato-net.co.jp>) e Shaker model Tecnal (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) (<http://www.tecnallab.com.br>).

O planejamento fatorial envolveu onze experimentos. Empregaram-se duas variáveis independentes, a temperatura final de autoclavagem e o tempo de fermentação, sendo o percentual teórico de obtenção de xilitol a variável dependente. Como ponto central, estabeleceu-se a temperatura de 120 °C e o tempo de 40 min (repetido três vezes); Quatro pontos axiais foram preditos pelo planejamento estrela. Tomaram-se como constantes a massa da matéria-prima e a concentração do ácido mineral.

Os experimentos foram feitos aleatoriamente para impedir a associação de erros atípicos a determinadas combinações de níveis.

O cálculo para o rendimento teórico de xilitol envolve a concentração de hemicelulose (20%) e o teor de xilose em um grama de serragem (28%), além da quantidade de hidrolisado obtido (**equação 9**).

$$\text{Rendimento teórico para obtenção de xilitol: } \frac{m_d \cdot V_h}{10 \cdot n_x} \quad (9)$$

$$\text{Rendimento mássico para obtenção de xilitol: } \frac{m_d \cdot V_h}{10 \cdot m_m} \quad (10)$$

Onde m_d é a massa de xilitol determinada em gramas; V_h é o volume de hidrolisado, n_x a constante relacionada à massa de hemicelulose por grama de serragem em relação à razão xilose/xilitol. Para o rendimento mássico, **equação 10**, levou-se em consideração somente a massa da matéria-prima empregada no processo (m_m).

4.3.1. Quantificação do xilitol por LC-MS/MS

A separação cromatográfica foi efetuada em coluna de fase reversa XDB - C18 (5 μ m; 4.6 x 150 mm). Utilizou-se programação de gradiente combinando as fases móveis A (solução aquosa de ácido fórmico 1%, v/v) e B (acetonitrila: 1% ácido fórmico, v/v) utilizando programação de 100% A de 0 a 1 min, de 20% de A e 80% de B no intervalo de 1,01 a 6 min e, novamente, 100% A de 6,01 até 10 min (**Tabela 8**). Utilizou-se fluxo de fase móvel de 0,8 mL min⁻¹, volume de injeção de 5 μ L e forno da coluna operado à temperatura de 30 °C.

Tabela 8. Programa empregado na determinação de xilitol

Passos	Tempo total, min	Fluxo, μ l min ⁻¹	H ₂ O + 1% ácido fórmico,%	ACN + 1% ácido fórmico,%
0	0,00	300,0	100,0	0,0
1	6,00	300,0	100,0	0,0
2	6,01	1000,0	0,0	100,0
3	7,00	1000,0	0,0	100,0
4	7,01	1000,0	100,0	0,0
5	11,00	1000,0	100,0	0,0
6	11,01	300,0	100,0	0,0
7	12,00	300,0	100,0	0,0

Instrumentação

Cromatógrafo Agilent Série 1200 utilizando um espectrômetro de massas API 4000 Q-Trap - Applied Biosystems. (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, Estados Unidos) (www.chem.agilent.com).

Reagentes

Acetonitrila e Ácido fórmico grau HPLC (Merk, Darmstadt, Alemanha).

4.3.2. Determinação da xilose

Foram empregados os mesmos procedimentos e aparelhos descritos no item anterior. Analisaram-se as amostras de xilose obtidas diretamente da hidrólise

ácida nas temperaturas pré-determinadas e foi determinada a concentração após fermentação na condição de maior rendimento para o produto de interesse.

4.4. Processos Térmicos

4.4.1. Pirólise

Empregou-se o sistema pirolítico desenvolvido por *Martins et al.* ^[2,6], **Figura 26**. Os parâmetros estudados em seus trabalhos para obtenção do maior rendimento em bio-óleo foram novamente empregados: atmosfera inerte (N_2 , $0,3 \text{ L min}^{-1}$), por 50 min, sob taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atingindo temperatura máxima final de $500 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de permanência de 5 min a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$. O procedimento experimental consiste no acondicionamento de amostras de $10,00 \text{ g}$ de biomassa ($dp=0,24 \text{ mm}$), previamente secas em estufa ($100 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 horas), no interior de uma barqueta de vidro borossilicatado (**Figura 27 A-B**), por sua vez introduzida no interior de reator de vidro bossilicatado e aquecida sob atmosfera inerte. Para condensação de voláteis empregou-se condensador de destilação fracionada (**Figura 27.C**), resfriado a 0°C por água circulada com auxílio de bomba circulatória. A atmosfera inerte foi obtida através do fluxo constante de nitrogênio pré-aquecido. A coleta em frações foi realizada em sistema coletor múltiplo de vidro borossilicatado (cow-receiver) constituído por quatro saídas, sendo uma para gases e três para recolhimento dos líquidos condensados em tubos receptores (**Figura 27. D**). Os experimentos foram realizados em triplicata, calculando-se os rendimentos em massa obtida. Das quatro frações obtidas, somente as frações oleosa e sólida foram objetos de estudo.

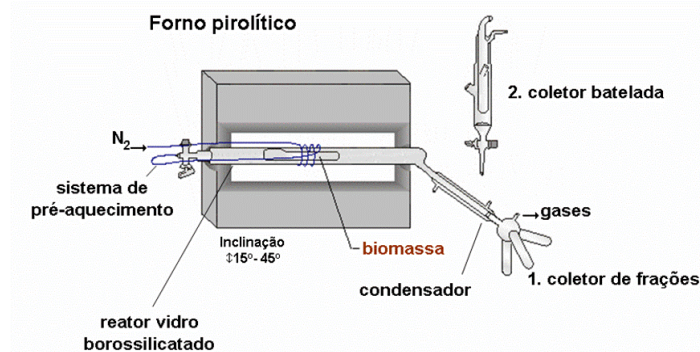


Figura 26. Sistema pirolítico empregado por *Martins et al.* ^[2,6]

Instrumentação

Para o processo de pirólise propriamente dito, utilizou-se reator de vidro borossilicatado de 500,00 mm de comprimento, com encaixes de 30,00 mm de diâmetro na entrada e 15,00 mm de diâmetro de saída, além de coletor de frações de quatro saídas, sendo uma para gases e três para recolhimento dos líquidos condensados, em tubos receptores de 15,00 mm de diâmetro e 7,50 mm de comprimento (**Figura 27**).

Um condensador de 150,00 mm de comprimento, com encaixes de 15,00 mm, foi adaptado ao sistema. Para o aquecimento empregou-se forno bipartido tubular FT-1200/BI (Maitec, São Carlos, Brasil) (www.maitec.com.br), 3.000 W, aquecido por resistência interna elétrica com capacidade para temperatura máxima de 1200 °C, provido de termopar tipo S para controle de temperatura. Adaptou-se o forno a um sistema de inclinação, com capacidade de variação de ângulo entre 15° a 45°, para facilitar a coleta dos líquidos.

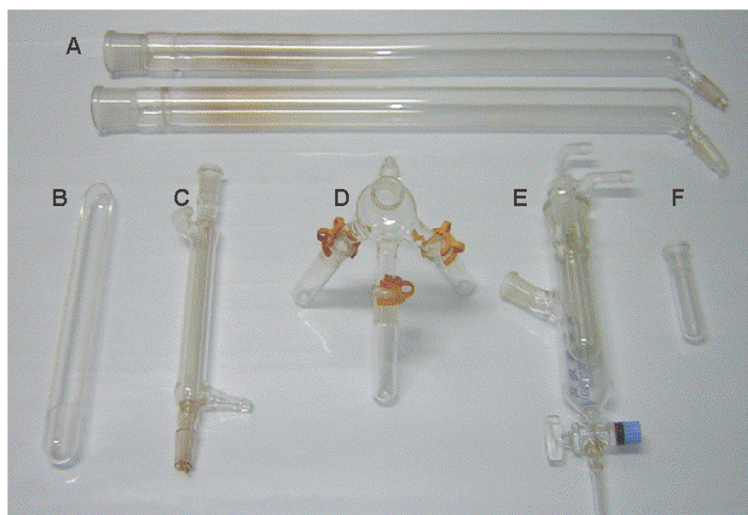


Figura 27. Vidraria utilizada no sistema pirolítico LATER:

A. Reator; B. Barqueta; C. Condensador; D. Coletor de frações “tipo vaquinha” ou cow-receiver; E. Coletor em batelada com sistema de resfriamento “tipo dedo frio”; F. Tubo coletor.

4.4.1.1. Qualificação do bio-óleo

Na identificação qualitativa do bio-óleo de serragem *in natura* empregou-se GC-MS com temperatura inicial de 50 °C (2 min) e final de 280 °C (5 min), taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, fluxo de 1 mL L⁻¹, com temperatura de 280 °C para o injetor e o detector.

Usou-se injeção de 0,4 µL com split de 1:20. As amostras foram derivatizadas com metil-N-trimetil-sililtrifluoro-acetamida (MSTFA).

Instrumentação

Para a identificação dos compostos constituintes das frações líquidas empregou-se cromatógrafo Varian Saturn 2100-T (www.varianinc.com), com coluna HP (30,00 m x 0,25 mm x 0,25 µm), acoplado a detector de espectrometria de massas.

Reagentes

metil-N-trimetil-sililtrifluoro-acetamida (Merk, Darmstadt, Alemanha).

4.4.1.2. Quantificação do bio-óleo

O bio-óleo é formado por derivados da fragmentação da ligno-celulose da biomassa. Os principais produtos gerados de interesse comercial, os compostos fenólicos, são frutos da decomposição da lignina. Para promover uma melhor separação destes derivados, utilizou-se processo térmico pirolítico do sólido residual do processo físico-químico de hidrólise ácida de serragem de eucalipto e posterior extração líquido-líquido.

4.4.1.2.1. Extração líquido-líquido

Inicialmente tratou-se 15,00 mL de bio-óleo com hexano (1:1, v/v) em funil de separação (100 mL) objetivando a separação de extrativos. Evaporou-se a fração solúvel em hexano com auxílio de rota-evaporador à 80 °C.

Em uma segunda etapa, se adicionou metanol (1:1, v/v) à fração insolúvel da primeira fase. Filtração e secagem foram aplicadas à fração insolúvel em álcool

para obtenção dos açúcares derivados do complexo hemicelulósico. Evaporou-se a fração solúvel em álcool (40 °C), para se obter o rendimento bruto dos derivados fenólicos. A terceira etapa consistiu na adição de diclorometano (1:1, v/v) à fração solúvel em metanol.

Esta fase corresponde à separação dos derivados, de alta massa molecular, de lignina, insolúveis em diclorometano, e, da fração solúvel, contendo os compostos de interesse, lignóis do bio-óleo (**Figura 28**). Os experimentos foram feitos em triplicata.

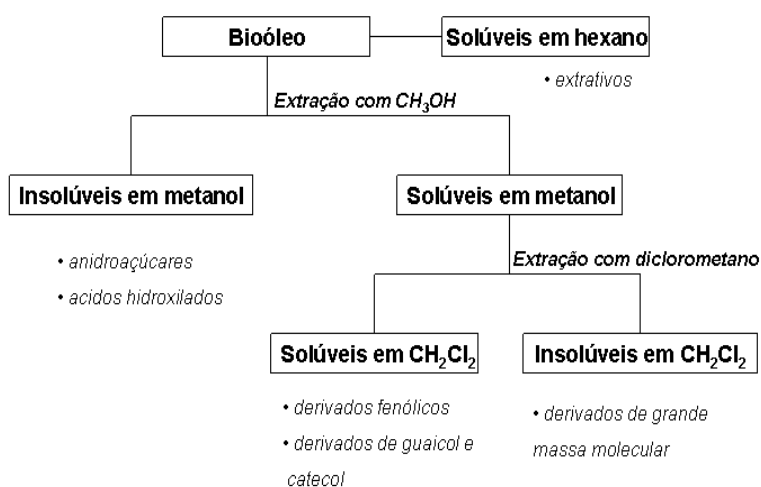


Figura 28. Procedimento de extração líquido-líquido.

Reagentes

Hexano p.A., Metanol p.A. e diclorometano p.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Instrumentação

Para a extração foram empregados funil de separação de 100 mL, filtros qualitativos, faixa azul, de 90,00 mm e 2,0 micra de porosidade ((Whatman, Springfield Mill, Reino Unido) (www.whatman.com); rota-evaporador Yamato water bath BM 110 (Yamato Scientific America, Tokyo, Japão) (<http://www.yamato-net.co.jp>), à vácuo.

4.4.1.3. Análise quantitativa por GC-MS

A última fração da extração proposta foi submetida à análise por GC-MS à temperatura inicial de 50 °C (2 min) e final de 280 °C (5 min), taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, fluxo de 1 mL L⁻¹, sendo 280 °C a temperatura do injetor e do detector. Empregou-se injeção de 1 µL com split de 1:20.

Os padrões, escolhidos mediante identificação prévia das substâncias na análise por GC-MS, e segundo a importância comercial, de fenol, meta-cresol (1,4-hidroxi-fenol), guaiacol (o-metoxi-fenol), meta-guaiacol (3-metoxi-fenol), seringol (2,6-dimetoxi-fenol), e eugenol (2 metoxi, 4-propenil-fenol) foram preparados na concentração de 100 µg mL⁻¹, cada, em diclorometano, assim como as amostras em concentrações de 203,00 mg mL⁻¹ e 251,00 mg mL⁻¹. Para o cálculo final de concentração, levou-se em conta a quantidade de bio-óleo gerada, a densidade, massa e as diluições realizadas.

Reagentes

Os padrões descritos acima foram adquiridos da firma Merk (Darmstadt, Alemanha).

Instrumentação

Para a identificação quantitativa dos compostos constituintes da fração oleosa derivada da pirólise de serragem de eucalipto hidrolisada em meio ácido empregou-se cromatógrafo Shimadzu QP-5050A, equipado com coluna DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

4.4.2. Processo de ativação

Amostras de 200,0 g de carvão foram submetidas à ativação sob variação de temperatura de 100 °C a 850 °C, taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹ e o tempo de permanência, à temperatura máxima, de 120 minutos (tempo médio de ativação de 160 min).

Instrumentação

Para a ativação do carvão da pirólise de serragem foi utilizado gerador de vapor de 2,00 L (**Figura 29**), provido de fluxo de nitrogênio ($0,50 \text{ L min}^{-1}$) como carreador do vapor d'água, sendo esta mistura pré-aquecida injetada em reator de aço inox (1000,00 mm de comprimento, com conexões de 40,00 mm de diâmetro na entrada e 20,00 mm de diâmetro na saída – **Figura 30**) projetado para utilização no mesmo forno empregado na pirólise (vide instrumentação, item 4.4.1).

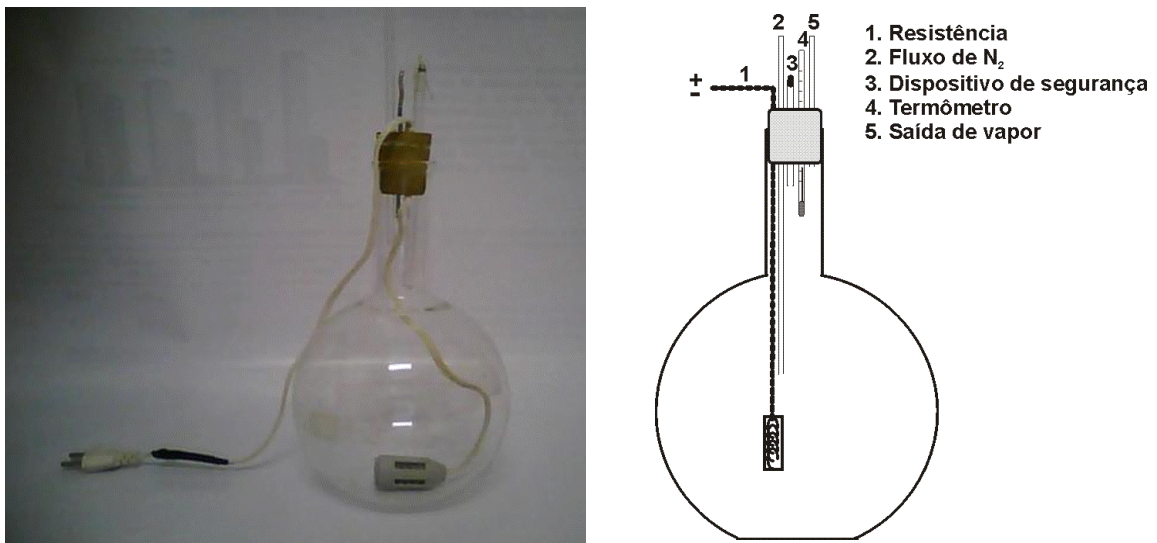


Figura 29. Esquema do sistema de ativação LATER.



Figura 30. Reator de aço inox utilizado na ativação.

4.4.2.1. Capacidade de adsorção do carvão e carvão ativado

Estudou-se a capacidade de adsorção do carvão de pirólise não ativado e ativado por meio da análise de isotermas de adsorção (Freundlich, Langmuir, BET) aliadas à análise termogravimétrica (TGA) sob fluxo de N₂ de 50,00 mL L⁻¹ e massa da amostra de 10,00 mg, análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumentos de 400 a 3.000 vezes, e índice de iodo. Este último seguiu norma ASTM D4607-94, consistindo na adsorção de iodo de uma solução em uma quantidade conhecida de carvão ativo, devidamente moído em granulometria inferior a 0,045 mm (325 mesh). Para este teste utilizou-se 1,00 g de amostra seca. Adicionaram-se 10,0 mL de ácido clorídrico 1,40 mol L⁻¹ (5%, v/v), agitou-se e adicionaram-se 100,0 mL de solução de iodo 0,10 mol L⁻¹, agitou-se por 30 segundos, e filtrou-se a mistura. Titulou-se 50,00 mL do filtrado com tiosulfato de sódio 0,05 mol L⁻¹. Para fins comparativos fez-se o mesmo teste com carvão ativo industrial.

Para análise das isotermas, os experimentos (duplicatas) foram feitos adicionando-se 20 mL de solução de corante azul de metileno em erlenmeyer contendo 1,00 g de resíduos carbonosos ativados e não ativados, deixando por 480 minutos à 30 °C.

Soluções para construção de curva analítica e isotermas de Langmuir e Freundlich foram preparadas por subsequente dissolução, variando de 50 a 200 mg L⁻¹, em diferentes pH (3-9), ajustados com HCl 0,10 mol L⁻¹ ou NaOH 0,10 mol L⁻¹. A medida espectrofotométrica dos sobrenadantes foi realizada em 665 nm. A seguinte equação foi utilizada para expressar o percentual de remoção do corante, onde C_o é a concentração inicial do corante (mg L⁻¹) (**Equação 11**).

$$\text{Percentual de remoção: } \frac{(C_o - C_e)}{(C_o)} \cdot 100 \quad (11)$$

A TGA para amostras de resíduos carbonosos ativados e não ativados foi realizada em intervalo de temperatura 25-700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Analísaram-se amostras de carvão ativado e não ativado, por MEV, em ampliações de 1.000 x e 3.500 x, objetivando-se a observação das modificações na

superfície da biomassa decorrentes do aquecimento. Antes, porém, as amostras foram submetidas à deposição de ouro por 10 minutos.

Reagentes

Para os testes de adsorção utilizaram-se corante têxtil Azul de metileno [Basic Blue 9 (BB9) (C.I. 52015)], HCl, NaOH e lodo em grau analítico, obtidos da firma Merck (Darmstadt, Alemanha) e tiosulfato de sódio Vetec (São Paulo, Brasil). O carvão ativo granular da marca Synth (São Paulo, Brasil) foi utilizado para fins de comparação.

Instrumentação

Os experimentos de TGA foram realizados em aparelho Shimadzu DTG-60 (Tóquio, Japão).

Para as análises de absorção na região do ultravioleta-visível empregou-se o espectrofotômetro MultiSpec-1501 Shimadzu.

Os ajustes de pH foram realizados com auxílio pHmetro PHTEC pH-3B (China).

A determinação da área superficial por BET foi feita com auxílio de aparelho volumétrico (de vidro), com Bomba de Vácuo Turbomolecular Edward (Milwaukee, Orlando, EUA).

Para análise MEV utilizou-se microscópio eletrônico Thermo Noran Jeol JSM-6360 (Peabody, MA, EUA).

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Processo Físico-químico: hidrólise ácida

A serragem submetida à hidrólise ácida com ácido clorídrico perde 45% de sua massa inicial. São gerados, por batelada, 4,00 mL de hidrolisado contendo subprodutos dos polissacarídeos componentes do complexo hemi-celulósico.

5.1.1. Determinação da glicose

Como a glicose é a precursora de ácido levulínico (AL) e etanol foi necessária a determinação prévia do teor de glicose a partir do hidrolisado ácido (com HCl 4,5%), entre temperaturas de 110 - 180 °C, durante 30 min.

O decréscimo do percentual teórico para rendimento de glicose com o aumento da temperatura mensurado pelo método PAP Glicose, **Tabela 9**, demonstra que o sistema empregado possibilita a degradação polissacarídea da biomassa.

Tabela 9. Teor de glicose gerada por hidrólise ácida de serragem de eucalipto em sistema fechado, à pressão, com ácido clorídrico 4,5%.

Temperatura, °C	%, médio	Desvio padrão*
110	1,10	± 0,11
120	0,30	± 0,02
130	0,26	± 0,06
140	0,00	0,00
150	0,00	0,00
160	0,00	0,00
180	0,00	0,00

No entanto, a temperaturas superiores a 140 °C, não há glicose. O hidrolisado obtido a esta temperatura foi submetido à SPE usando-se diclorometano como eluente inicial (**Figura 31**) e posterior lavagem com água (**Figura 32**).

Não há presença de glicose e ácido levulínico nas frações obtidas a partir da extração por SPE. A análise por espectrometria de massas destas frações revelou a presença de fragmentos com massa molecular mais elevada, possivelmente,

correspondentes a estruturas resultantes da sacarificação das unidades monoméricas.

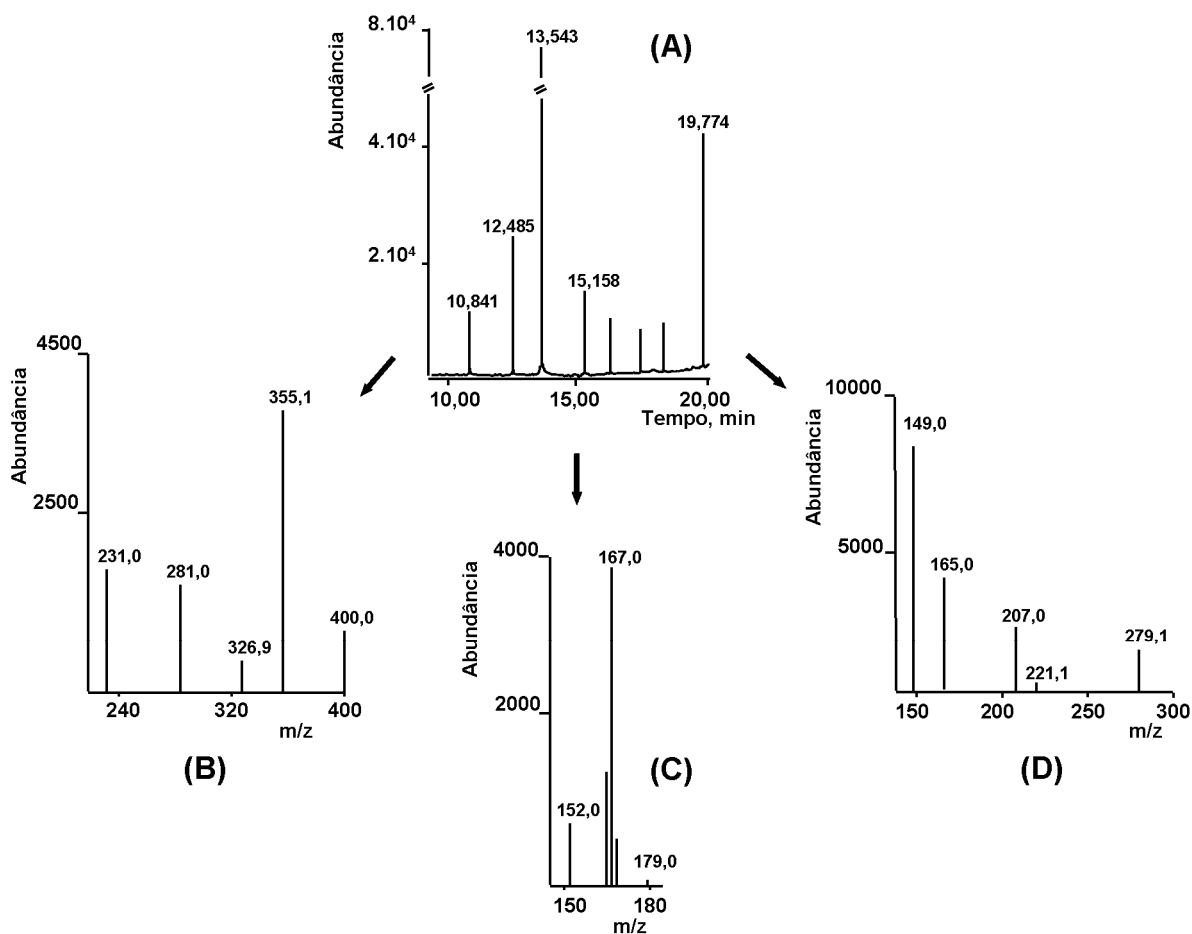


Figura 31. Análise por GC-MS das espécies extraídas com diclorometano do hidrolisado ácido de serragem de eucalipto obtido a 140 °C: (A) Cromatograma; (B) Espectrograma de massa do pico 12,485 min; (C) Espectrograma de massa do pico 13,543 min; (D) Espectrograma do pico 19,774 min.

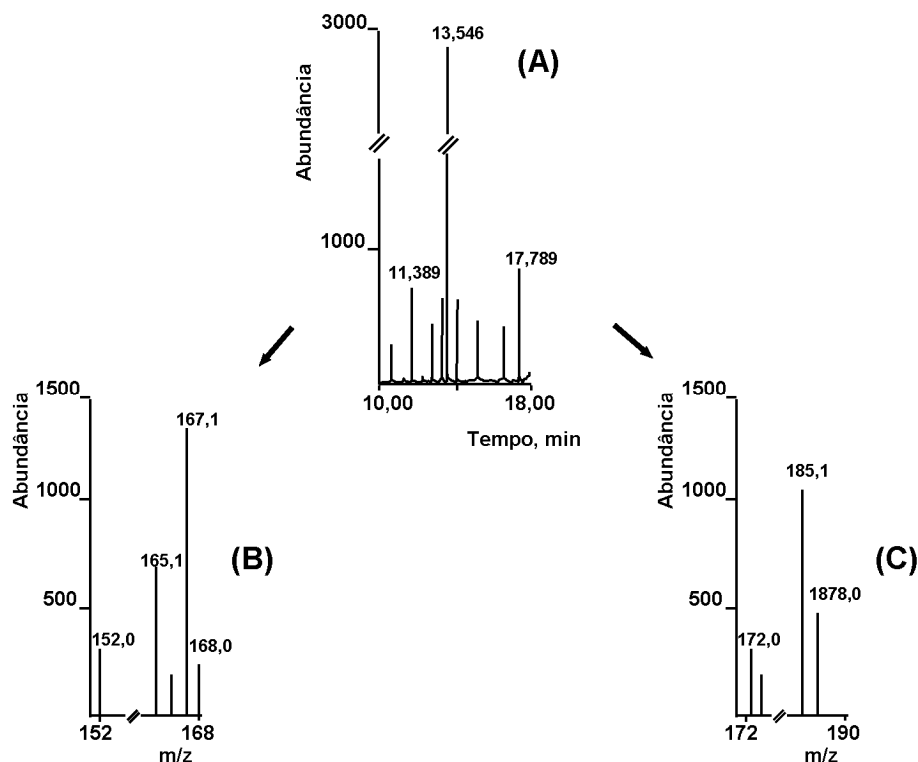


Figura 32. Análise por GC-MS das espécies extraídas com água do hidrolisado ácido de serragem de eucalipto obtido à 140 °C: (A) Cromatograma; (B) Espectrograma de massa do pico 11,389 min; (C) Espectrograma de massa do pico 13,546 min.

Os baixos rendimentos de glicose apresentados nas condições de processo não permitem pensar-se em bioetanol. Segundo **Wang et al.**^[65], o percentual mínimo necessário para produção de álcool etílico por *Saccharomyces cerevisiae*, considerada a levedura de melhor rendimento, deve sobrepujar 16% de glicose.

Porém, teores pequenos identificados pelo método PAP-Glicose até ao aquecimento limite de 140 °C, não só sugerem a degradação do complexo hemi-celulósico como também indicam a conversão direta de açúcares em outros subprodutos. Estruturas sacarídeas são sensíveis à severidade de condições de temperatura e pressão.

Estes indícios levaram a um planeamento fatorial empregando-se temperaturas inferiores a 140 °C, com o propósito de produção de ácido levulínico.

⁶⁵ WANG, Z; YANG, Z. *Bioelectrochemistry*, v..71, p.107–112, 2007.

5.1.2. Determinação do ácido levulínico por LC-MS/MS

A própria espectrometria de massa seqüencial confirma a presença do analito (hidrolisados a temperaturas inferiores à 140°C) na amostra através dos fragmentos gerados - quantificação e confirmação, ao mesmo tempo, do tempo de retenção observado na injeção do padrão analítico. A curva analítica apresentou linearidade na faixa de 5-200 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficiente de correlação de 0,9940 (**Figura 33**). O cromatograma da solução padrão de AL apresentou fragmentos de confirmação e quantificação com sinais em m/z 96,8 e 71, respectivamente (**Figura 34**).

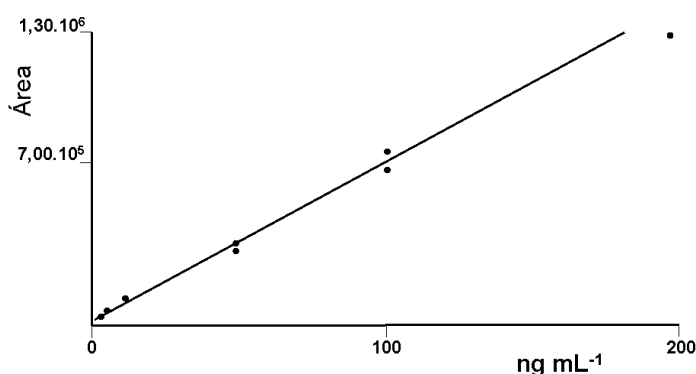


Figura 33. Curva analítica de ácido levulínico, com faixa de linearidade de 5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

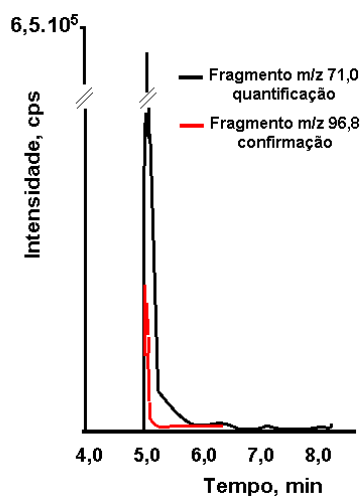


Figura 34. Cromatograma de solução padrão de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ácido levulínico com os fragmentos de quantificação e confirmação.

A **Figura 35** apresenta uma típica superfície de resposta de um modelo de segunda ordem da obtenção de ácido levulínico, que envolve a interação da temperatura e do tempo de processo, segundo planejamento visto na **Tabela 10**.

A resposta é semi-esférica, com máximo rendimento observado a temperaturas e tempos medianos, do planejamento.

Tabela 10. Planejamento estrela para o processo físico-químico de obtenção do ácido levulínico por hidrólise ácida de serragem de eucalipto.

Variáveis	-1,41	-1	0	1	1,41
T, °C	106	110	120	130	136
Tempo, min	26	30	40	50	56

Experimentos	Tempo, min	Temperatura, °C	Resultado, µg L ⁻¹	Rendimento, %
1	-1	-1	3.900	0,0089
2	1	-1	2.610	0,0060
3	-1	1	5.300	0,0121
4	1	1	6.220	0,0142
5	-1,41	0	6.490	0,0149
6	1,41	0	6.560	0,0150
7	0	-1,41	7.700	0,0177
8	0	1,41	9.100	0,0209
9	0	0	11.100	0,0255
10	0	0	11.340	0,0260
11	0	0	11.345	0,0260

A **equação 12**, de regressão resultante para o modelo quadrático, pode ser vista abaixo:

$$\% = -261,9038 + 0,5113x - 0,0055413194759244x^2 + 4,1892y - 0,0170y^2 - 0,0006xy \quad (12)$$

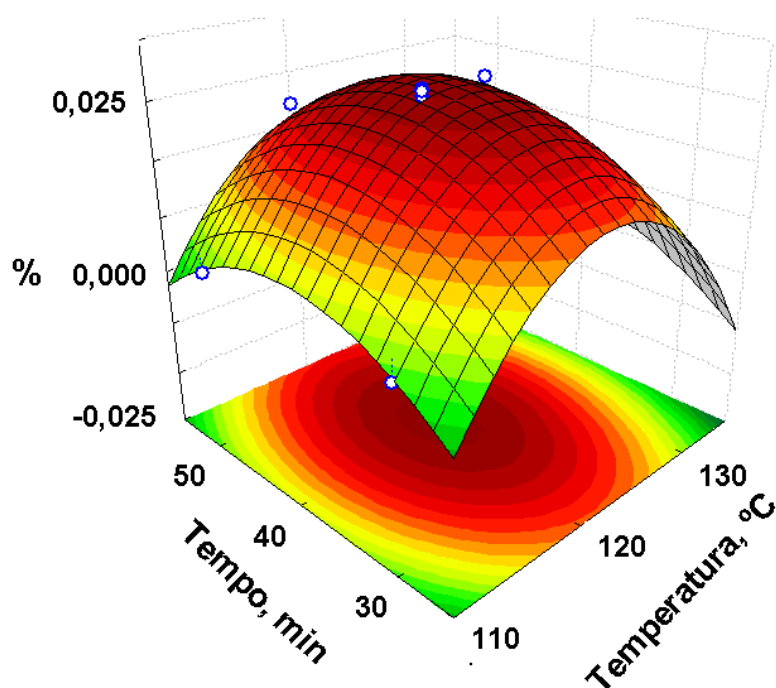


Figura 35. Superfície de resposta para o modelo quadrático da obtenção do ácido levulínico por hidrólise ácida.

A análise pelo diagrama de Pareto (**Figura 36. A**), como antes para exame do teor de glicose, evidencia a influência direta das variáveis estudadas, no intervalo proposto, para o rendimento do processo. Valores significativos para o modelo linear, além do modelo quadrático, enfatizam a importância da temperatura para o processo.

A **Figura 36.B** apresenta um patamar de desejabilidade 1, correspondente ao rendimento máximo de 0,026% para ácido levulínico na hidrólise ácida à temperatura de 120 °C, em 40 °C. Não há perfil de otimização para os demais valores.

Os resultados são concordantes com os estudos de **Horvat et al.** ^[66] e **Manzer et al.** ^[67]. Temperaturas e tempos maiores tendem a degradar o produto em dióxido de carbono. Aquecimentos mais brandos impedem a degradação do complexo hemi-celulósico em unidades menores impedindo o rearranjo molecular do 5-hidroximetil-furfural no intermediário cíclico, que origina o ácido de interesse.

⁶⁶ HORVAT, J. et al. *Tetrahedron Lett.*, v. 26, p.2111-2117, 1985.

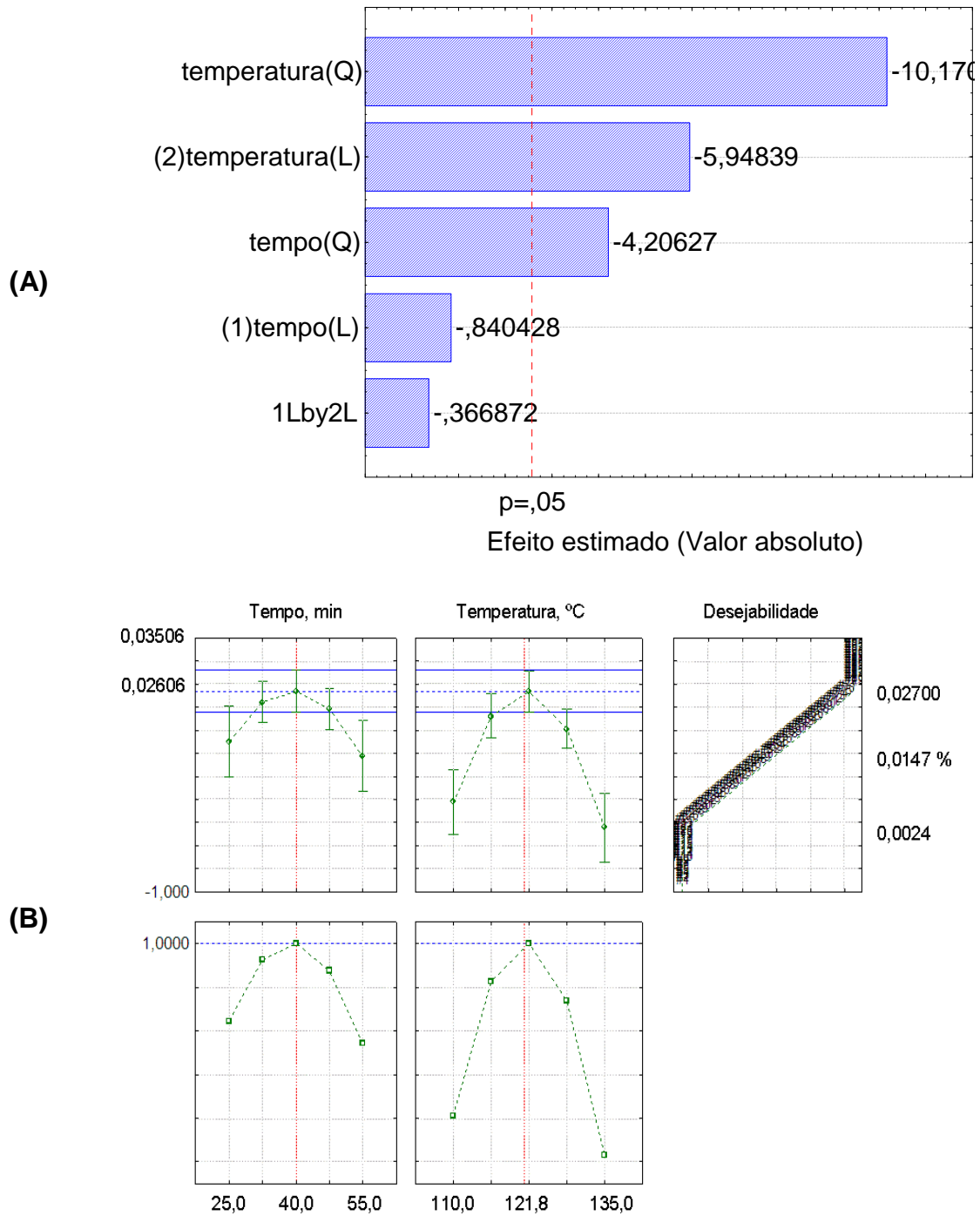


Figura 36. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento estrela e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da produção do ácido levulínico.

A **Tabela 11** apresenta a análise estatística ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta. Para o modelo quadrático, o R^2 é 0,9589, indicando que somente 4,11% da variação total não são explicados pela equação polinomial (2) ajustada para a RSM.

Tabela 11. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para produção do ácido levulínico por hidrólise ácida.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F tabelado*
Regressão	14,42514	5	2,85028	23,05	5,05
Resíduos	0,61819	5	0,12364		
Falta de ajuste	0,60932	3	0,20311	45,814	
Erro Puro	0,00887	2	0,00433	46,90	19,16
Total	15,04333	10			
Variação explicada (%)				95,89	

* distribuição do teste F (Fisher) em função da probabilidade.

5.2. Processo fermentativo

5.2.1. Determinação do xilitol

A curva analítica apresentou linearidade na faixa de 5 até 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficiente de correlação 0,9970 (**Figura 37**). O cromatograma obtido a partir da solução padrão de xilitol apresentou fragmentos de confirmação e quantificação com sinais em m/z 153,2 e 135,1 respectivamente (**Figura 38**).

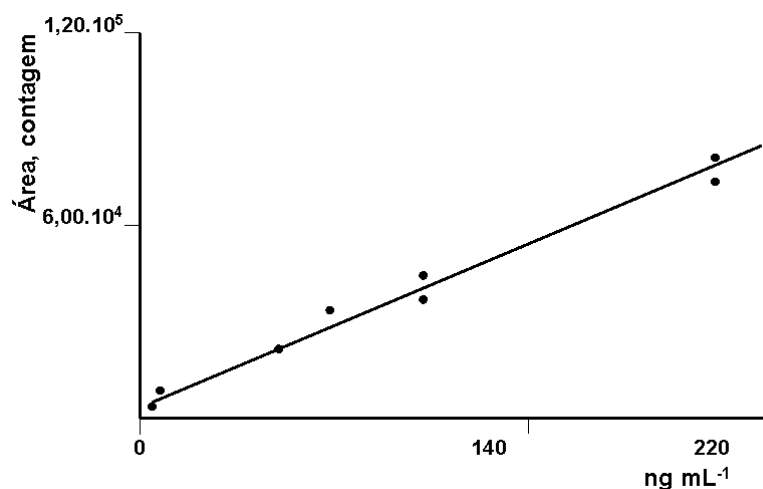


Figura 37. Curva analítica do xilitol com faixa de linearidade de 5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

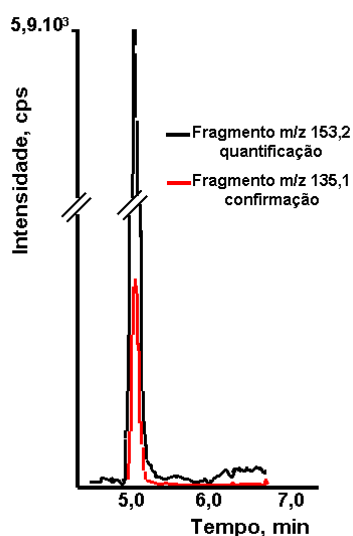


Figura 38. Cromatograma da solução padrão de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de xilitol com os fragmentos de quantificação e confirmação.

A superfície de resposta em 3D, temperatura versus tempo versus rendimento (**Figura 39**), apresenta uma significativa interação do tempo de fermentação com *Candida guilhermondii* para a eficiência de obtenção de xilitol conforme experimentos planejados (**Tabela 12**).

Tabela 12. Planejamento estrela para o processo fermentativo de obtenção do xilitol por fermentação com *Candida guilhermondii*.

Variáveis	-1,41	-1	0	1	1,41
T, °C	106	110	120	130	136
Tempo, h	38	48	72	96	108

Experimentos	Tempo, min	Temperatura, °C	Resultado, µg L ⁻¹	Rendimento, %
1	-1	-1	33.800	0,1659
2	1	-1	36.300	0,1782
3	-1	1	46.700	0,2293
4	1	1	47.500	0,2332
5	-1,41	0	29.000	0,1424
6	1,41	0	25.100	0,1232
7	0	-1,41	48.900	0,2401
8	0	1,41	28.000	0,1375
9	0	0	54.800	0,2691
10	0	0	54.800	0,2691
11	0	0	57.100	0,2804

A equação de regressão (**Equação 13**) resultante para o modelo quadrático pode ser vista abaixo:

$$\% = 45,0752 + 0,0278x - 0,0001x^2 + 0,7100y - 0,0027y^2 - 0,0001xy \quad (13)$$

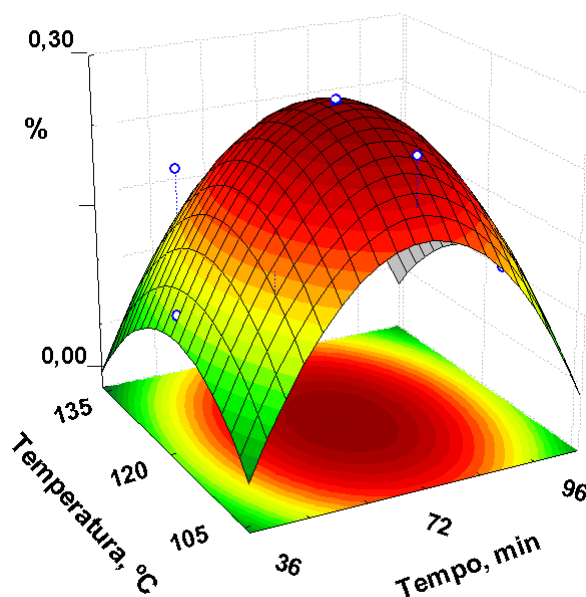


Figura 39. Superfície de resposta para o modelo quadrático da obtenção do xilitol por fermentação com *Candida guilhermondii*.

A análise pelo diagrama de Pareto (**Figura 40. A**) confirma que o processo depende da variável tempo, sendo a temperatura da hidrólise pouco influente no processo global. Não há significância ao se relacionar tempo de hidrólise e temperatura de processo. O Rendimento máximo foi alcançado pela fermentação por 72 horas do hidrolisado obtido à 120 °C.

A **Figura 40. B** apresenta no gráfico da última coluna um pico sobre o valor alvo de 0,29%, estimativa muito próxima ao valor real obtido, com patamar de máxima desejabilidade de 0,989, correspondente ao rendimento máximo de xilitol de 0,28% para a referida cepa.

Não há perfil de otimização para os demais valores. O rendimento mássico obtido para o maior resultado alcança o valor de 0,015%. Pelo exposto, já a baixas temperaturas (106 °C) há disponibilidade de monossacarídeos, neste caso, xilose, para os micro-organismos.

O decréscimo do rendimento com aumento do período fermentativo também é constatado nos estudos de **Canettieri et al.**^[28] A adoção de condições severas, como o tempo, tende a incrementar a degradação da xilose em furfural e seus derivados, compostos inibidores da fermentação.

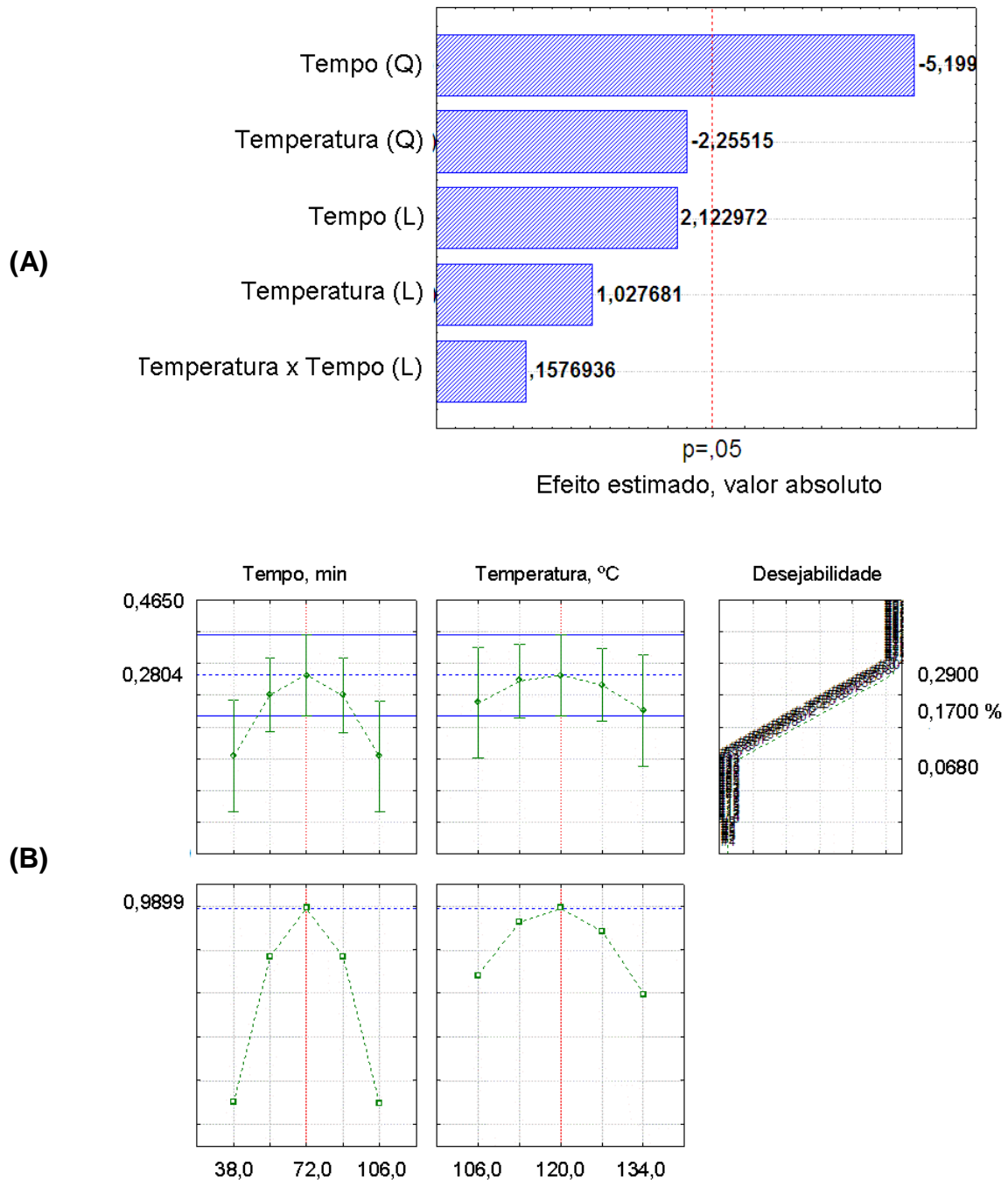


Figura 40. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento estrela e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da produção do xilitol por fermentação com *Candida guilhermondii*.

A **Tabela 13** apresenta a análise estatística pela ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta. Para o modelo quadrático; o R^2 é 0,8642, indicando que 13,6% da variação total não são explicados pela equação polinomial (8) ajustada para a RSM.

Como o F calculado para a regressão é muito significativo e a percentagem experimental para o modelo é consideravelmente boa, pode-se concluir que o modelo se ajusta aos dados experimentais.

Tabela 13. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para produção do xilitol por fermentação por *Candida guilhermondii*.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Teste Fisher	Distribuição Fisher *
Regressão	12,1230	5	2,4242	17,63	5,05
Resíduos	0,3217	5	0,1236		
Falta de ajuste	0,3138	3	0,1046		
Erro puro	0,0078	2	0,0039	26,71	19,16
Total	12,4381	10			
Variação explicada (%)				86,42	

* distribuição do teste F (Fisher) em função da probabilidade.

5.2.2. Eficiência fermentativa

A eficiência fermentativa corresponde à capacidade de conversão da cepa escolhida, levando-se em consideração somente a concentração do açúcar precursor, independentemente do produto gerado.

A análise por LC-MS/MS, conforme item 4.3.2. leva em consideração a concentração de xilose inicial, obtida da hidrólise ácida de serragem e a concentração final, após o processo fermentativo de maior rendimento mássico para o xilitol (72 h). O tempo de retenção foi de 8 min.

Os maiores percentuais de conversão foram obtidos nas temperaturas de 110 °C e 120 °C. Estes resultados corroboram com o maior rendimento mássico e teórico para xilitol (**Tabela 14**).

Tabela 14. Percentual de conversão de xilose para fermentação de 72 h de hidrolisado ácido de serragem de eucalipto (H₂SO₄, 1%)

Temperatura	Média xilose inicial, mg L ⁻¹	Média xilose final, mg L ⁻¹	Conversão, %
106 °C	102,00 ± 1,20	14,62 ± 0,68	14,3
110 °C	114,00 ± 1,22	39,38 ± 0,81	35,8
120 °C	120,00 ± 0,89	43,32 ± 0,46	36,1
130 °C	108,00 ± 0,20	13,68 ± 0,19	12,7
136 °C	102,00 ± 1,20	13,71 ± 0,071	13,5

5.3. Processos térmicos

5.3.1. Qualificação das substâncias do bio-óleo

A identificação dos constituintes químicos da fração aquosa e do bio-óleo de pirólise de serragem, in natura, através de GC-MS, revelou substâncias de estruturas complexas, claramente derivadas da degradação química dos constituintes lignocelulósicos da serragem de eucalipto (**Figura 41**).

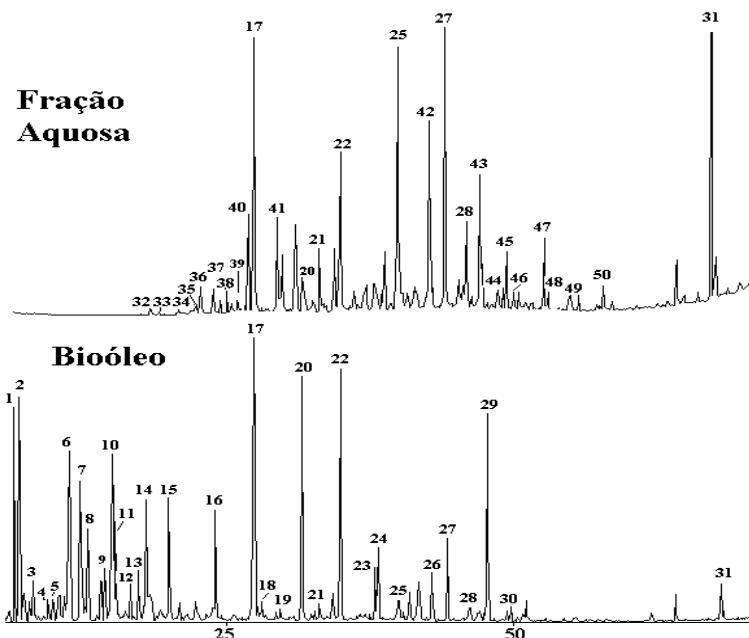
A análise da fração aquosa demonstra a presença de uma gama de compostos oxigenados. Ácidos carboxílicos e ésteres de cadeias longas (metil oleato, metil estearato, etc.) são derivados da pirólise de estruturas complexas (ceras e gorduras vegetais) que compõe a madeira de eucalipto. Substâncias como 1,1-dimetóxiheptano e 3,4-dimetilhexano são derivados da pirólise de óleos essenciais de eucalipto ^[67] obtidos a temperaturas entre 200 °C e 300 °C.

Compostos fenólicos com cadeias alquílicas, com 2 ou 3 carbonos, como 1-(3-hidroxi-4-metóxi-fenil)-propanonona e 3,6-dihidroxi-4-etóxi-fenil-propanonona, são formados em intervalo de temperatura de 100 a 300 °C pela clivagem das ligações C-O-C que interligam as unidades de lignina.

Observa-se a presença de outros compostos de elevado peso molecular, como ftalatos, também formados pela clivagem simples das ligações que constituem os compostos originais complexos, além de compostos nitrogenados (2,4-

⁶⁷ ZRIRA, S. S.; BENJILALI, B. B.; FECHTAL, M. M.; RICHARD, H. H. *Journal of Essential Oil Research*, v4, p.167-169, 1992.

dimetildifenilamina), confirmando a presença de nitrogênio detectada na análise elementar.



1. 2,5-dimetóxitetrahidrofurano; 2. 2,3-dimetóxitetrahidrofurano; 3. 1,1,2-trimetóxietano; 4. 3-metil-2-ciclopenten-1-ona; 5.fenol; 6.tetrahidro-2-furanometanol 7. acetato de 4,4-dimetilhexanal; 8. metacresol (1,4-hidroxi-fenol); 9.etilciclopentenolona 10.1,4 metóxi-fenol ;11. 3-metil 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona; 12. 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona; 13. 2,3-dimetil pentanodiato; 14. 5-metil-3-metoxi-2-hexanona; 15. guaiacol (o-metoxifenol); 16. meta-guaiacol (3-metoxifenol); 17. 2,6-dimetoxifenol; 18. 2-metóxi-4-(2-propenil) fenol; 19. 2-metóxi-4-propilfenol; 20. 1,2,3-trimetóxi benzeno; 21.1-(4-hidroxi-3-metóxi-fenil) etanona; 22. 1-(4-hidroxi-3-metóxi-fenil) etanona; 23. 2,6-dimethoxi-4-(2-propenil) fenol; 24 eugenol (2 metoxi, 4-propenilfenol); 25. 4-hidroxi-3,5-dimetóxi benzaldeído; 26. 1-(4-hidroxi-3,5-dimetóxi-fenil) etanona; 27. 1-(2,4,6-trihidroxi-3-metilfenil)-1-butanona; 28. 1-(4-hidroxi-3,6-dimetóxi-fenil)-1-etanona; 29. diisobutilftalato; 30. metilpalmitato; 31. dietilhexilftalato; 32. trimetóxi-metano; 33. 3,4-dimetilhexano; 34. 1-metil-2,2-dimetil butanodiato; 35. 2-metóxi-etilpropanoato; 36. 3-metóxi-5-metil-2-hexanona; 37. 1,1-dimetóxi-heptano; 38. Ácido 2-dimetil-3-etil-butanóico; 39. Ácido 2-dimetil-3-metilbutanóico; 40. 1,1-dimetóxi-octano; 41. Vanilina; 42. 1-(4-hidroxi-3-metóxi-fenil)etanona; 43. 2,4-dimetildifenilamina; 44. diisobutilftalato; 45. metil palmitato; 46. diisooctilftalato; 47. metil 2-etilhexil ftalato; 48. 1,1,1-trimetóxietano; 49. metil oleato; 50. metil estearato.

Figura 41. Cromatograma de GC-MS obtido para as frações líquidas da pirólise de serragem de eucalipto..

A análise do bio-óleo comprova a natureza fenólica citada na literatura referente à ocorrência de compostos de baixo peso molecular (monômeros) derivados de lignina.

Substâncias como 2,5-dimetóxitetrahidrofurano, metil-2-furoato, tetrahydro-2-furanometanol e compostos cíclicos identificados como etil ciclopentenolona, 3-metil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona, etc. são derivadas da decomposição térmica de polissacarídeos – celulose e hemicelulose- como proposto por **Shafizadeh** ^[68] e, mais tarde, **Piskorz et al.** ^[69] e **Scott et al.** ^[70] Estas reações iniciam-se com despolimerização das unidades de celulose e conseqüente rompimento das ligações éter C-O-C (β 1-4), seguidas por reações de transglicosilação.

Tais reações correspondem à desidratação da molécula das unidades formadoras da celulose e posterior eliminação (ocasionando a despolimerização da estrutura, e subseqüente decomposição dos produtos em fragmentos de dois e quatro carbonos).

Da transglicosilação surge o levoglicosano (1,6-anidro- β -D-glicopirranose) (**Reação 1**) como principal produto da degradação térmica, além de levoglicosanona (6,8-dioxabicyclo [3.2.1] oct-2-en-4-ona), produto este derivado da pirólise de hemicelulose, e outros anidro-açúcares.

Com o aumento da temperatura (300-450°C), o levoglicosano sofre nova clivagem originando fragmentos de dois carbonos, precursores de hidroxiacetaldeído e fragmentos de quatro carbonos, precursores de 1-hidroxi-2-propanona, 3-hidroxi-1-propanol e monóxido de carbono (**Reação 2**). Substâncias como 5-metil-3-metoxi-2-hexanona, encontrados no bio-óleo de estudo, são produtos da degradação secundária de levoglicosano.

O contínuo aumento de temperatura ocasiona a decomposição de 1-hidroxi-2-propanona em formaldeído e acetaldeído (**Reação 3**). A temperaturas superiores à 500 °C ou sob longos períodos de aquecimento, ocorrem as reações secundárias de decomposição onde, por exemplo, acetaldeído, forma radicais acetil, que reagem

⁶⁸ SHAFIZADEH, F. J. *Anal. and Applied Pyrolysis*, v.3, p.283-305,1982.

⁶⁹ PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D.S. *J. Anal. and Applied Pyrolysis*, v.9, p.121-137,1996.

⁷⁰ SCOTT, D. S.; MAJERSKI,P.; PISKORZ, J.; RADLEIN,D. *J. Anal. and Applied Pyrolysis*, v.51, p.23-37, 1999.

entre si formando 2,3-butadiona, que, por sua vez, se decompõem em etano e monóxido de carbono (**Reação 4**) liberados na fração gasosa.

Entre os monômeros da lignina detectados destacam-se o siringol (2,6-dimetoxi-fenol), eugenol (2-metóxi-4-(2-propenil) fenol) e compostos fenólicos metóxi-substituídos (1,4-metóxi-fenol), além de outros compostos aromáticos substituídos, como 2-metóxi-4-propilfenol, vanilina, 4-metil-2-metoxifenol, derivados das reações primárias da lignina, conforme **Amen-Che et al.**^[71].

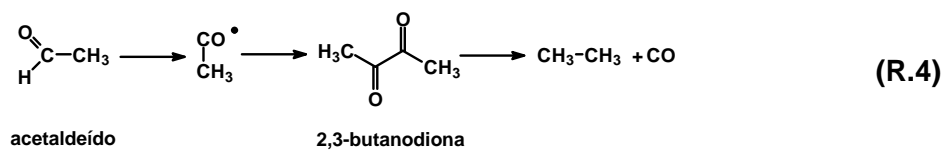
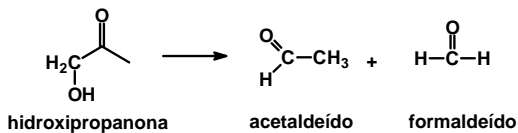
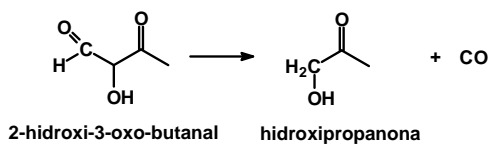
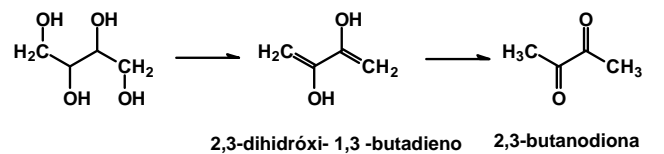
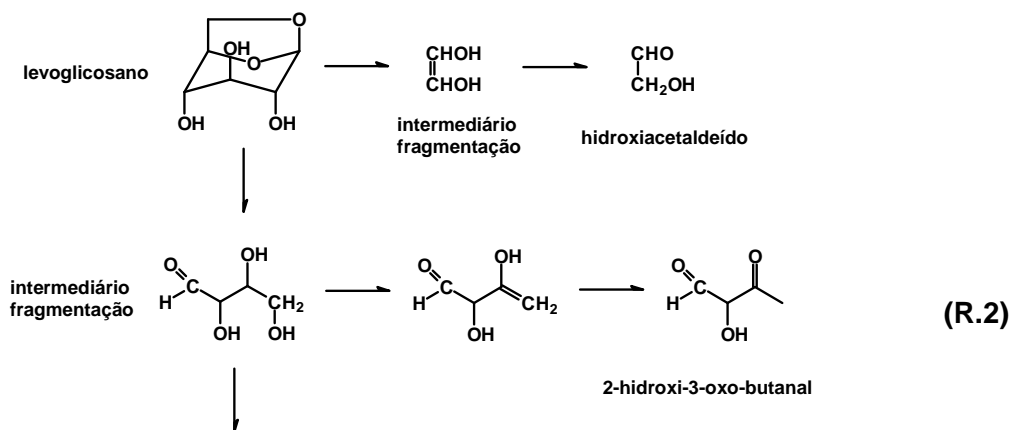
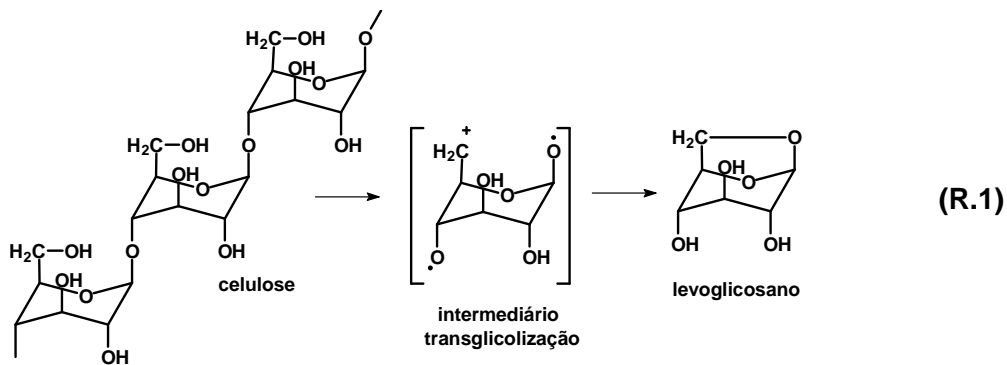
Segundo estes autores, já em temperaturas baixas iniciam-se o rompimento das ligações éter e carbono-carbono que unem as unidades formadoras da lignina.

Entre 150 e 300 °C tem início as reações de desidratação (dos grupamentos localizados na porção alquil) e clivagem das ligações éter e carbono-carbono, originando o principal produto de degradação - guaicol (metóxi-fenol) ou siringol (dimetóxi-fenol) – e outros, como o eugenol. Metanol origina-se do rompimento da ligação C_γ-C_β na parte alquil das unidades de guaicol, levando também à produção de vinilguaicol (**Reação 5**).

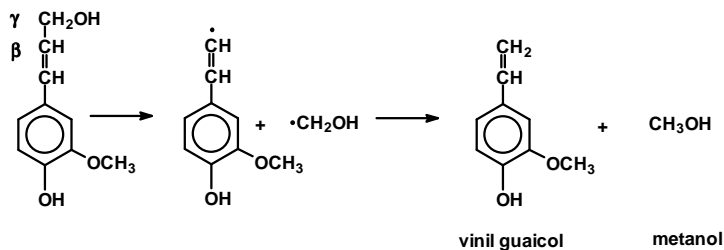
Clivagens na parte alquil da lignina formam alcenos desiguais (eteno, propileno) e compostos aromáticos metoxilados (**Reação 6**). Em temperaturas superiores a 500 °C, ou em tempo de residência elevado, ocorrem reações secundárias de decomposição do guaicol em fenóis e derivados (**Reação 7**). A presença de compostos complexos altamente oxigenados, tais como 1-(2,6-dihidroxi-4-metóxi-fenil)-etanona e 1-(2,4,6-trihidroxi-3-(metilfenil)-1-butanona) são, segundo **Dermibas**^[7], derivados de reações radicalares secundárias. Segundo o autor, clivagens das ligações O-C dos anéis constituintes da lignina são responsáveis pela formação de radicais livres, formadores de compostos oxigenados, e compostos fenólicos. A ligação normal C-C possui energia de ligação de 380 kJ mol⁻¹ (90 kcal mol⁻¹), sendo facilmente rompida a baixas temperaturas (60-160 °C) formando radicais livres (**Reação 8**).

Reações radicalares também são responsáveis pela formação de compostos de menor peso molecular, comprovadas pela presença de trimetóxi metano (fase aquosa) e 1,1,2-trimetoxietano. Acetatos de dimetilhexanal são formados a partir da pirólise de terpenos como o citronelal presente entre os extrativos do eucalipto.^[67]

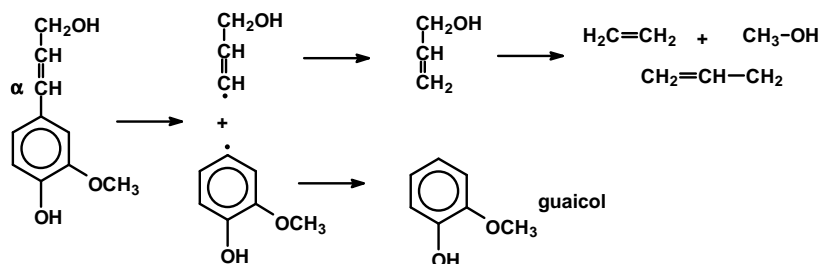
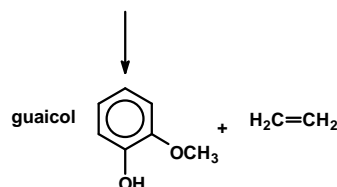
⁷¹ AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. *Biorsource Technology*, v.79, p.277-299, 2001.



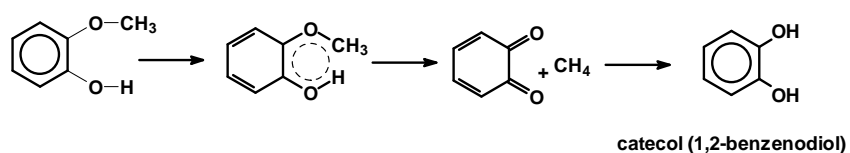
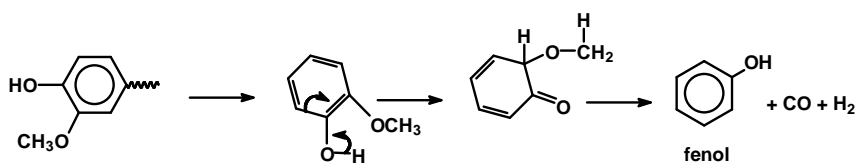
V. Apresentação e discussão dos resultados



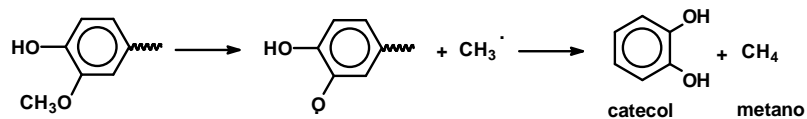
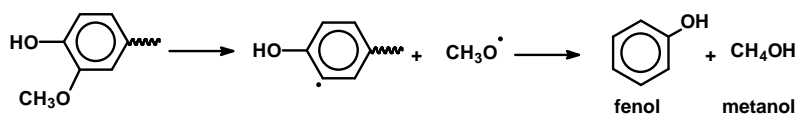
(R.5)

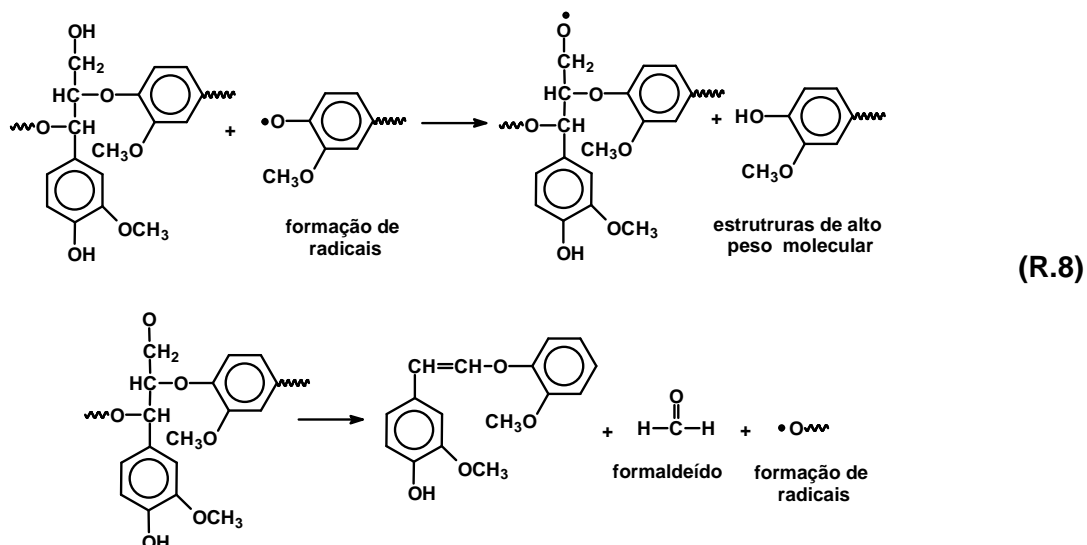


(R.6)



(R.7)





5.3.2. Quantificação dos produtos comercializáveis do bio-óleo

A termólise do sólido derivado da hidrólise a 120 °C gerou maior quantidade de bio-óleo (**Figura 42**) quando comparado à mesma fração obtida da serragem *in natura* (**Figura 16**).

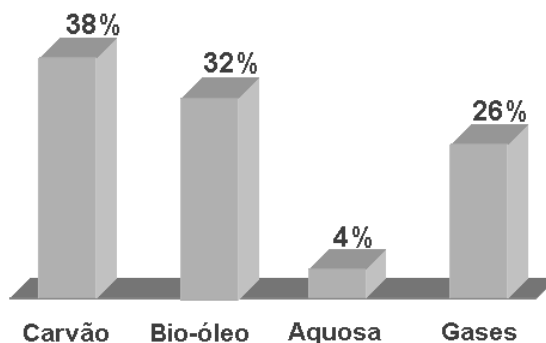


Figura 42. Rendimento da pirólise da fração residual da serragem hidrolisada de eucalipto (lignina).

O espectro de infravermelho do resíduo sólido em questão, quando comparado ao disponível na literatura, confirma tratar-se de lignina (**Figura 43**). Constatou-se a presença de vários sinais entre 3500-800 cm^{-1} , dentre os quais, especial atenção foi dada àqueles localizados entre 1800 e 800 cm^{-1} . Nesta região, a presença dos sinais em 1.328, 1.268, 1.222 e 1.126 cm^{-1} , e suas respectivas

intensidades, justificam a existência de alta freqüência de unidades guaiacil.

Especificamente, entre 1.740-1.720 cm^{-1} percebe-se o estiramento de C=O de cetonas não conjugadas e de grupo éster (freqüentemente, oriundos de carboidratos) e ou de grupos ácidos carboxílicos; em 1.666 cm^{-1} há o estiramento de C=O de cetonas e aldeídos conjugados; em 1.593 cm^{-1} verifica-se a vibração do esqueleto aromático com estiramento de C=O. A vibração do esqueleto aromático é observada em 1.508 cm^{-1} . Em 1.464 cm^{-1} , nota-se a deformação assimétrica de $-\text{CH}_3$ e CH_2 . Em 1.327 cm^{-1} , observa-se a vibração do anel siringílico. Já a 1.269 cm^{-1} é observada a vibração do anel guaiacílico com contribuição do estiramento de C=O. Em 1.223 cm^{-1} há confluência entre os estiramentos de C-O, C-C com estiramento de C=O. Por fim, é observável em 1.126 cm^{-1} a formação (no plano) de C-H, segundo **Abreel & Ortel**^[72], típica de anel siringílico.

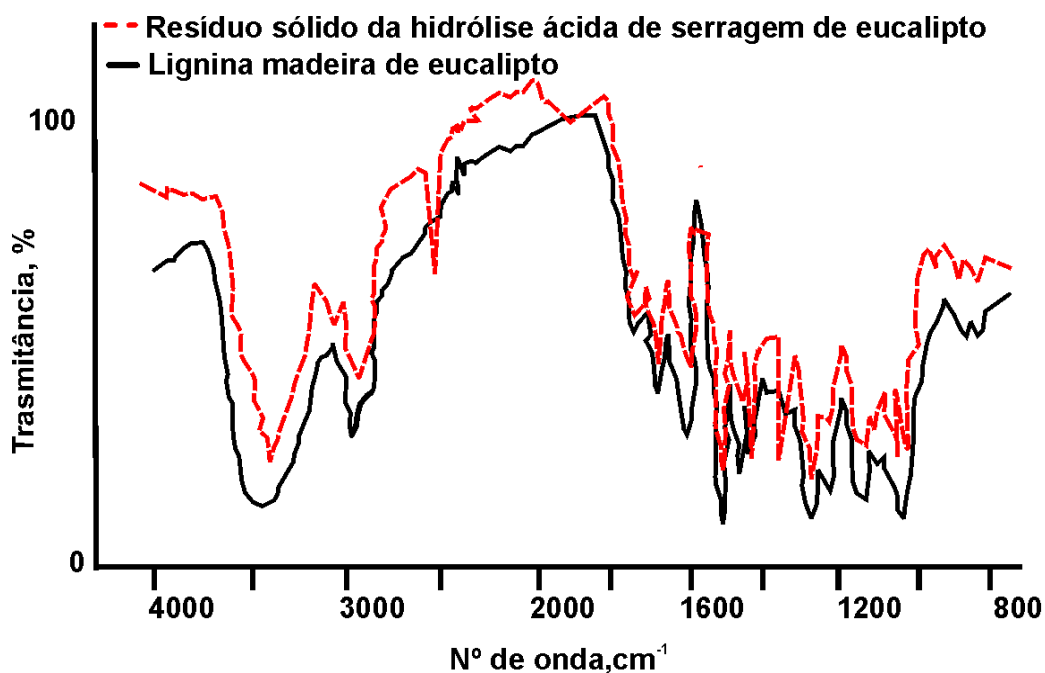


Figura 43. Comparação entre os espectros de infravermelho para derivado sólido da hidrólise ácida de serragem de eucalipto e lignina adaptada de **Abreel & Ortel**.^[72]

⁷² ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. *Cerne*, v.5, p.52-62, 1999.

O processo de hidrólise aplicado à serragem degrada os constituintes hemicelulósicos da biomassa, resultando no menor percentual mássico da fração de bio-óleo solúvel em metanol, que corresponde à presença de açúcares e ácidos hidroxilados.

Há diferença percentual notória entre as quantidades de extrativos das frações solúveis (derivados fenólicos de baixa massa molecular) e insolúveis (derivados fenólicos de alta massa molecular) em diclorometano (**Tabela 15**).

Tabela 15. Percentual das frações obtidas do bio-óleo derivado de serragem de eucalipto.

Componentes	Bio-óleo serragem in natura	Bio-óleo serragem Hidrolisada
Extrativos,%	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,3
Ácidos voláteis,%	3,3 *	3,6*
Anidroaçúcares,%	39,0 ± 0,1	19,2 ± 0,3
Derivados fenólicos de pequena massa molecular,%	24,0 ± 0,1	37,1 ± 0,3
Derivados fenólicos de grande massa molecular,%	32,4 ± 0,1	39,2 ± 0,3

*por diferença percentual.

Os valores encontrados não podem ser diretamente comparados aos percentuais obtidos por **Oasmma et al.** ^[42]. Estes pesquisadores utilizaram derivados florestais contendo, além de serragem, resíduos folhosos e cascas de eucalipto. No entanto, o método empregado demonstrou eficiência na separação dos componentes de interesse do bio-óleo estudado. A análise quantitativa dos bio-óleos de interesse podem ser verificados na **Figura 44 e Tabela 16**.

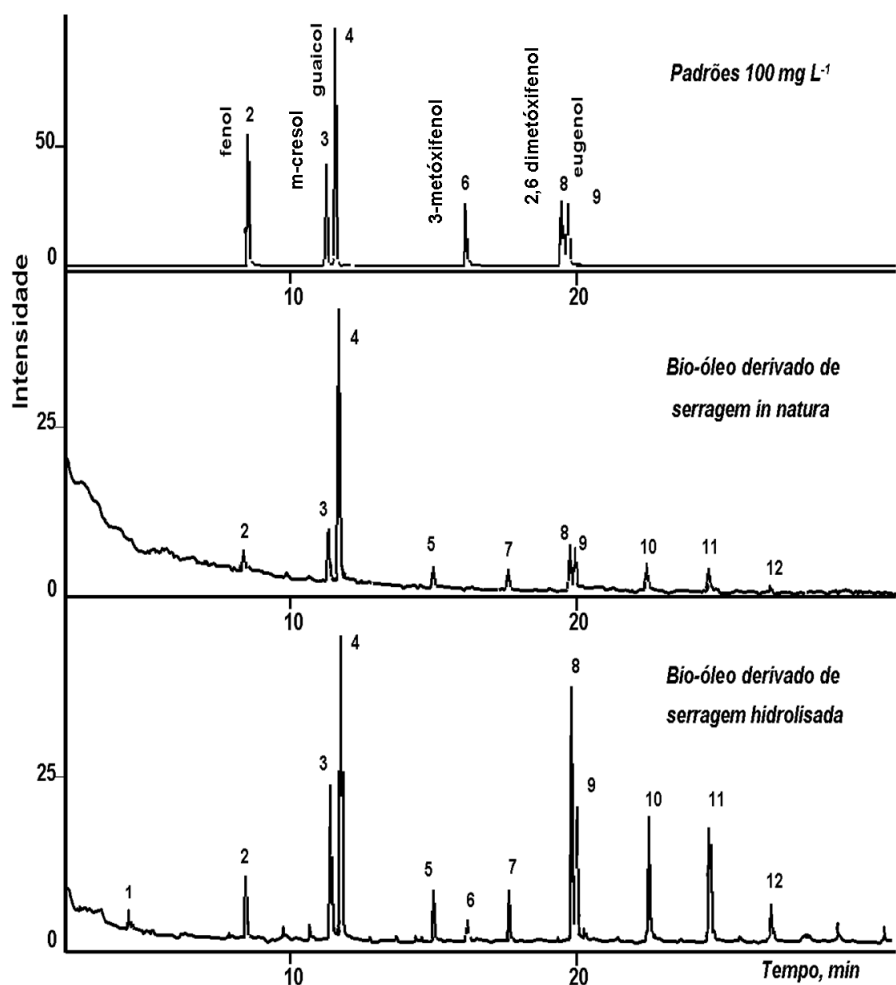


Figura 44. Cromatograma (GC-MS) para a mistura de padrões e para as amostras do bio-óleo derivado de pirólise de resíduos de serragem hidrolisada e de serragem in natura:

1. furfural (2 furanocarboxialdeído); 2. fenol; 3 metacresol (1,4-hidroxifenol); 4. guaiacol (o-metoxifenol); 5. meta-dimetoxifenol; 6. metaguaiacol (3-metoxifenol); 7. 2,5-dimetoxitolueno; 8. siringol (2,6-dimetoxifenol); 9. eugenol (2 metoxi, 4-propenilfenol); 10. metilsiringol (1,2,3 trimetoxibenzeno); 11. siringaldeído (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído; 12. metoxieugenol (2,6-dimetoxi-4-alilfenol).

Tabela 16. Determinação quantitativa através de GC-MS de alguns dos compostos presentes nas amostras do bio-óleo de serragem in natura e de resíduo de serragem hidrolisada.

pico	tR	Padrão 100 mg mL ⁻¹		Bio-óleo derivado de serragem hidrolisada (203 mg de amostra)				Bio-óleo derivado de serragem <i>in natura</i> (251 mg de amostra)		
		Área	C ₁ (*)	frr	Área + dvp% (#)	C ₁ (*)	C ₂ (*)	Área (#)	C ₁ (*)	C ₂ (*)
2	8,51	2427992	0,100	24279,92	357165 ± 0,11%	14,71	7,25	25936 ± 0,21%	1,07	0,43
3	11,38	1865090	0,100	18650,90	511916 ± 0,20%	27,45	13,52	528394 ± 0,23%	28,33	11,29
4	11,71	3965255	0,100	39652,55	2151007 ± 0,16%	54,25	26,72	3647591 ± 0,19%	91,99	36,65
6	15,92	1218223	0,100	12182,23	83940 ± 0,17%	6,89	3,39	-	-	-
8	19,43	1127588	0,100	11275,88	651358 ± 0,16%	57,77	23,01	456863 ± 0,23%	40,52	19,96
9	19,58	868724	0,100	8687,24	263495 ± 0,17%	30,33	14,94	467328 ± 0,27%	53,79	21,43
Total						174,14	85,78		232,95	92,81

(*) C₁ = concentração em mg mL⁻¹; (*) C₂ = concentração em mg mg⁻¹ de amostra (%)

(#) Valores de área obtidos em triplicata com o respectivo desvio padrão percentual (dvp)

O bio-óleo gerado da matéria-prima hidrolisada demonstra maior teor de lignóis. Pela análise cromatográfica, os compostos deste óleo, aparentemente, não sofreram combinação radicalar, sendo diretamente provenientes da ruptura da estrutura lignínica.

Amen-Che et al.^[43] relatam que a presença de compostos oxigenados, como açúcares e álcoois, são responsáveis pela maior parte de radicais livres de pequena massa molecular, muito reativos. Pressupõe-se, pois, que a presença destes dificulta a obtenção de lignóis de menor ramificação lateral.

A fração recolhida do bio-óleo tradicional apresenta compostos fenólicos mais ramificados, derivados das reações radicalares ocorridas durante o processo pirolítico. Fenóis livres, de baixa ramificação, como o próprio fenol, guaiacol, siringol e eugenol são importantes insumos para a indústria química e farmacêutica.

O bio-óleo de eucalipto pode ser importante matéria-prima fornecedora de substâncias deste gênero. O cálculo do rendimento mássico leva em consideração a massa de serragem utilizada no processo pirolítico (10,00 g), a densidade do bio-óleo (1,28 g L⁻¹) e as sucessivas diluições e pré-concentrações do método de extração. Os resultados são expressos na **Tabela 17**.

Tabela 17. Compostos fenólicos isolados do bio-óleo de serragem de *Eucalyptus grandis* obtido pelo processo de pirólise LATER.

Constituintes	Rendimento mássico	
	Serragem hidrolisada Concentração (%)	Serragem <i>in natura</i> Concentração (%)
Fenol	0,022	0,003
meta-cresol (1,4-hidroxi-fenol)	0,042	0,039
guaiacol (o-metoxi-fenol)	0,084	0,291
meta-guaiacol (3-metoxi-fenol)	0,100	0,000
siringol (2,6-dimetoxi-fenol)	0,183	0,063
eugenol (2-metoxi, 4-propenil-fenol)	0,047	0,170

5.3.3. Estudo do carvão de serragem de eucalipto

5.3.3.1. Análise por microscopia eletrônica de varredura

Amostras de serragem de eucalipto, carvão e carvão ativado (carvão) foram submetidas à análise por microscopia eletrônica por varredura (MEV), em ampliações de 1.000 x e 3.500 x, objetivando-se a observação das modificações na superfície da biomassa decorrentes do aquecimento.

A análise da partícula de serragem *in natura* demonstra uma superfície disforme, com a presença de fibras externas distribuídas irregularmente ao longo da partícula (**Figura 45**). Estas fibras ou paredes externas, por apresentarem uma estrutura parcialmente rompida, são as primeiras a serem degradadas sob ação da temperatura.

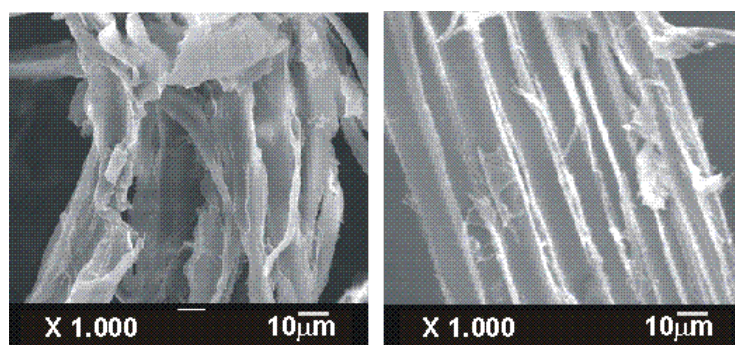


Figura 45. Microscopia eletrônica por varredura de serragem de eucalipto *in natura*.

O carvão obtido à 500 °C (**Figura 46**) demonstra uma superfície porosa formada pela intensa eliminação de voláteis e gases. Segundo o modelo descrito por **van Krevelen** ^[73], à medida que ocorrem as reações de decomposição primárias, ocorre à decomposição das estruturas formadoras da madeira (lignina e celulose), com rompimento das ligações e conseqüente separação dos compostos voláteis (que darão origem ao bio-óleo) e permanência de uma estrutura altamente condensada pelo rearranjo molecular.

⁷³ in LOHMANN, T. W. Modelling of Reaction s in Coal Pyrolysis, Ph.D. thesis, Institute of Applied Mathematics and Statistics, Munich University of Technology, Munchen, Germany, 2001.

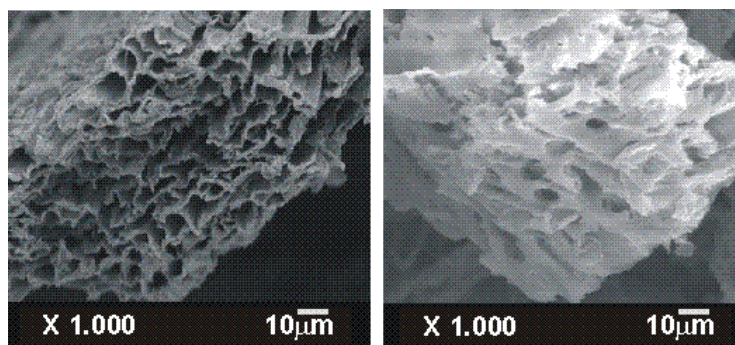


Figura 46. Microscopia eletrônica por varredura do carvão obtido de pirólise à 500 °C.

O aumento da temperatura, do tempo de permanência sob aquecimento causa reações de quebra de ligação formando compostos de médio peso molecular, reações de desidratação, eliminação de metano (a partir de metilas terminais) e liberação de CO₂ como observados nas **Figuras 47 e 48**.

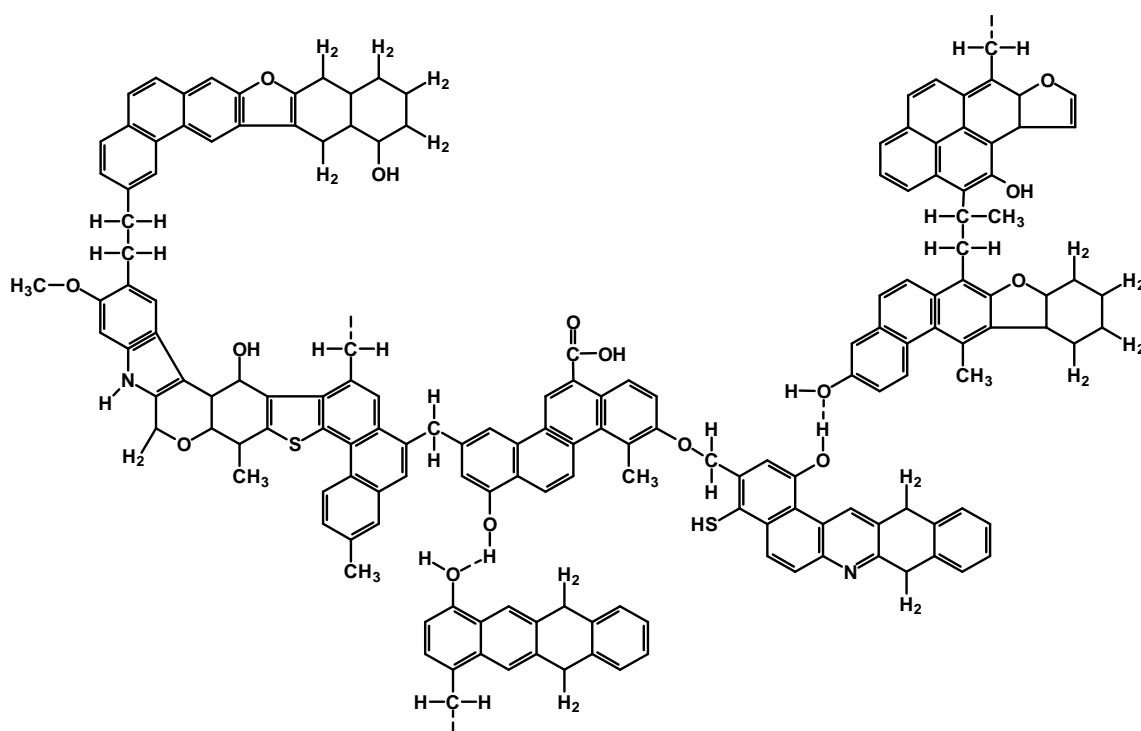


Figura 47. Estrutura do carvão vegetal, adaptada de **Lohmann**.^[73]

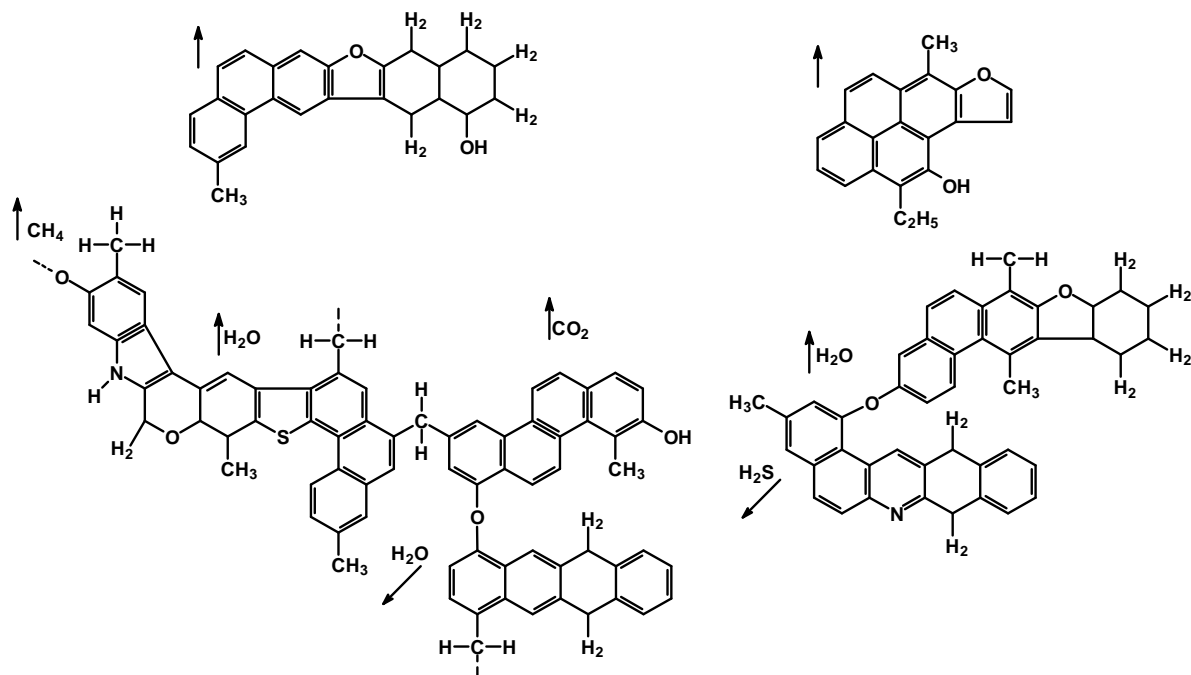


Figura 48. Formação de estruturas secundárias de carvão vegetal durante a pirólise segundo **Lohmann**.^[73]

Sob ação do vapor a 850 °C observa-se nitidamente maior formação de poros por meio da oxidação (**Figura 49**). Ocorre re-estruturação superficial e coligação entre poros formando armações de maior diâmetro (meso e macroporos), além de vesículas (ranhuras superficiais) contendo microporos. As ações de agentes físicos ou químicos ocasionam reações entre estruturas secundárias, onde grupamentos oxigenados ou terminais (metilas), remanescentes, volatilizam como monóxido de carbono, metano e hidrogênio, aumentando à proporção de carbono no carvão, tornando a estrutura altamente condensada (**Figura 50**).

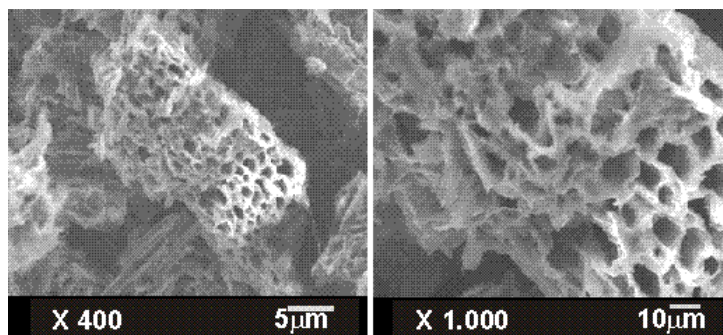


Figura 49. Microscopia eletrônica por varredura do carvão ativado.

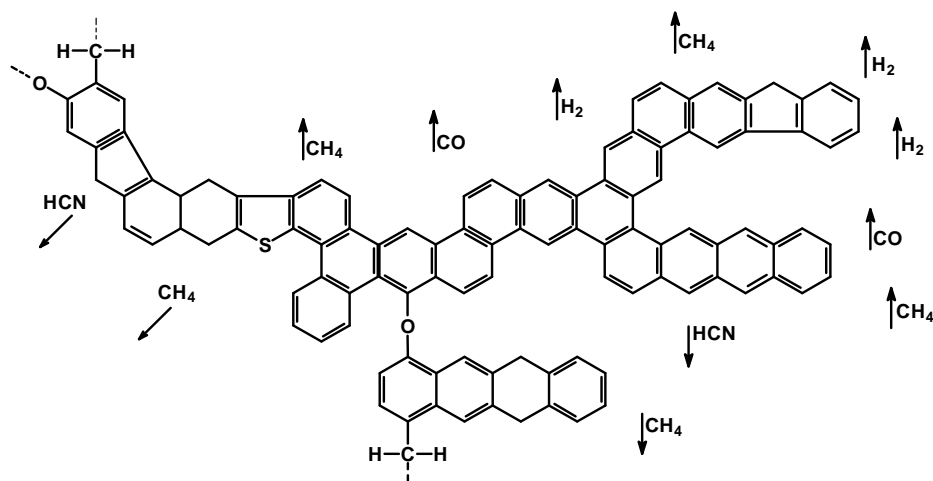


Figura 50. Estrutura condensada de carvão vegetal obtido por pirólise à alta temperatura ou sob longo tempo de permanência, adaptada de **Lohmann**.^[73]

Estas modificações estruturais são responsáveis pela formação de vesículas superficiais e dos poros na estrutura do carvão. A estrutura de carvão apresentada por **Stoeckli**^[74] demonstra um modelo composto por lençóis aromáticos empilhados, freqüentemente curvos que se assemelham a uma “raspa de madeira”, que apresentam separação variável de dimensões moleculares entre estas pilhas, formando assim os poros (**Figura 51**).



Figura 51. Estrutura tridimensional para carvões proposta por **Stoeckli**.^[74]

⁷⁴ In WANDER, P. R. Tese 140 f. (Doutorado em engenharia Mecânica) – UFRGS, 2001.

5.3.3.2. Isotermas de adsorção

5.3.3.2.1. Influência do pH inicial

Os resultados obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich são representados na **Tabela 18**. Os coeficientes de correlação para a forma linear do modelo de Langmuir (**Equação 2**), são $R^2 > 0,99$, o que sugere que os resultados experimentais seguem este modelo, correspondendo à adsorção de azul de metileno na forma monocamada.

A capacidade máxima da monocamada, Q_m , aumenta com a ativação do carvão e com o aumento do valor de pH. Em condições alcalinas, a superfície do carvão torna-se desprotonada, levando a um aumento do potencial negativo da superfície do adsorvente. Isto reforça a interação eletrostática entre os carvões e o cátion de azul de metileno, que resulta em um aumento na capacidade de adsorção.

Os coeficientes relacionados ao modelo de Freundlich são similares àqueles obtidos para a forma linear da isoterma de Langmuir. Para todas as amostras estudadas, a constante n , também conhecido como fator de heterogeneidade, foi inferior a 1, indicando que adsorção do corante azul de metileno ocorre por um processo químico.

Como visto na **Figura 52**, o aumento do pH acompanha o aumento do percentual de adsorção do corante, tanto para amostras ativadas quanto para as não ativadas. O pH afeta a superfície dos adsorventes e o processo de ionização da molécula do corante. Nos casos extremos de pH alcalino, o Q_m do carvão ativado corresponde à metade a capacidade máxima da monocamada do carvão comercial.

A máxima adsorção do corante empregado ocorre a pH 9,0 que pode ser explicado pela força de interação eletrostática entre o corante catiônico e a superfície negativa do resíduo-carbonoso ^[62,65]. Nestas investigações, houve variação nos resultados obtidos entre pH 7-9.

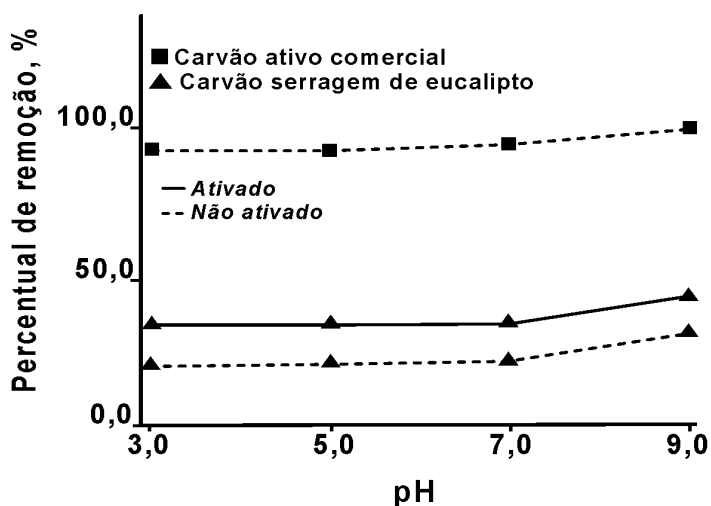


Figura 52. Percentual de adsorção de corante de azul de metileno pelos resíduos carbonosos

Tabela 18. Comparativo entre os índices de adsorção de Azul de metileno para os carvões ativados e não ativados de serragem de eucalipto e carvão ativo comercial, em diferentes pH.

Amostra	Isotermas	Constantes	pH soluções (não ativado)				pH soluções (ativado)			
			3	5	7	9	3	5	7	9
Carvão ativo comercial	Langmuir	Q_m ($mg\ g^{-1}$)	80,12	80,31	81,97	85,97	-	-	-	-
		K_L	1,532	1,114	1,731	1,427	-	-	-	-
		R^2	0,990	0,995	0,996	0,994	-	-	-	-
	Freundlich	n	0,501	0,501	0,506	0,530	-	-	-	-
		K_F	1,532	1,140	1,320	1,512	-	-	-	-
		R^2	0,998	0,998	0,998	0,996	-	-	-	-
Carvão Serragem eucalipto	Langmuir	Q_m ($mg\ g^{-1}$)	28,80	29,30	30,81	35,21	40,23	40,03	40,84	42,34
		K_L	1,663	1,620	1,491	1,271	1,918	1,896	1,864	1,409
		R^2	0,992	0,994	0,997	0,998	0,998	0,992	0,991	0,992
	Freundlich	n	0,368	0,384	0,393	0,397	0,397	0,398	0,397	0,408
		K_F	0,649	0,678	0,694	0,701	0,701	0,702	0,701	0,720
		R^2	0,998	0,991	0,994	0,989	0,995	0,995	0,993	0,995

5.3.3.2.2. Análise BET

A área superficial do carvão não ativado é quatro vezes inferior a do carvão ativo comercial. Estes valores correspondem a sólidos obtidos por pirólise não submetidos a tratamentos de ativação. [2,74]

A ativação por vapor aumenta consideravelmente a área superficial do material carbonoso (**Tabela 19**). O carvão obtido da pirólise de serragem comporta-se como sólido macroporoso. A característica da isoterma é bastante incomum, assemelhando-se tanto ao tipo III quanto ao tipo V.

A pequena histerese que ocorre entre P_i/P_0 de 0,6 a 0,9 justifica o aparecimento de mesoporos com diâmetro de 3 nm e, conseqüentemente, o volume de poros de $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A baixa área superficial é justificada pela menor ocorrência de microporos.

Os resultados obtidos para o carvão ativado indicam modificação na estrutura deste sólido. No entanto, a quantidade de microporos ainda é insuficiente para modificar sensivelmente a isoterma. O comportamento da curva nas imediações de $P_i/P_0 = 1$ demonstra a existência de grande quantidade de macroporos. O formato da histerese também indica que os poros são constituídos de fendas entre camadas sobrepostas (**Figura 53**).

O carvão comercial apresenta isoterma do tipo I característico de sólidos microporosos. A curva da distribuição de diâmetro de poros indica a existência de poros de diâmetros de 2,5 e 3,5 nm. Os valores de iodo acompanham a quantidade de microporos das amostras.

Tabela 19. Comparação entre as propriedades dos resíduos carbonosos ativado e não-ativados e do carvão ativo comercial.

Propriedades	Carvão não ativado	Carvão ativado	Carvão ativo comercial
Area superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	137,00	305,00	612,00
Índice de iodo (mg g^{-1})	170,00	370,00	870,00
Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,20	0,15	0,07

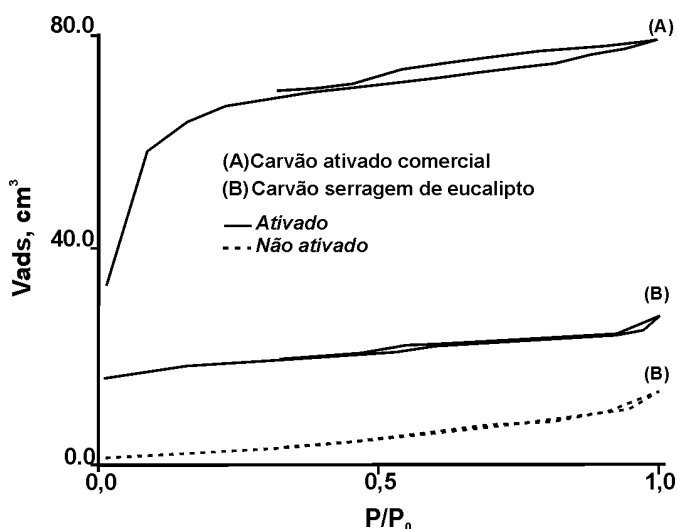


Figura 53. Análise BET para os resíduos carbonosos derivados da serragem de eucalipto.

5.3.3.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica confirma que o material ativado apresenta maior estabilidade térmica do que o mesmo não ativado. Verifica-se uma menor perda de massa para a amostra ativada, o que segundo **Morf et al.** ^[75], corresponde a uma maior modificação da estrutura química por ação do vapor. O rearranjo estrutural ocorre com perda de ramificações pela ação oxidante inerente ao processo, resultando em um sólido de menor massa e maior porosidade (**Figura 54**).

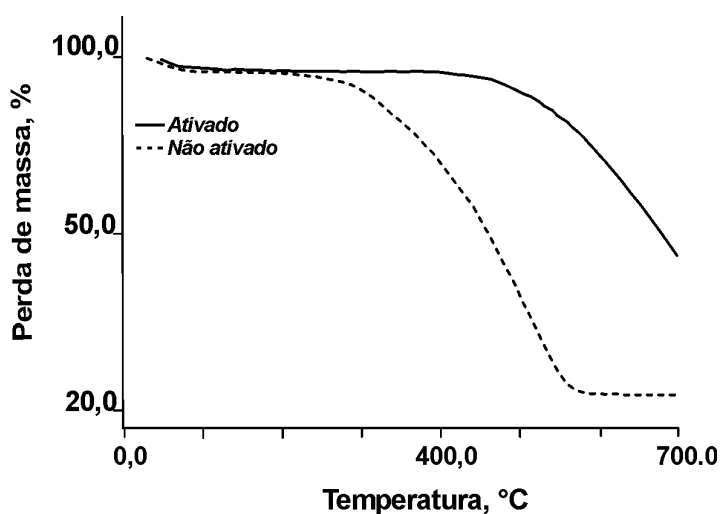


Figura 54. Análise termogravimétrica para os resíduos carbonosos derivados da serragem de eucalipto.

⁷⁵ MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. *Fuel*, v.81, 843-862, 2002.

5.4. Comparativo entre os processos empregados

O aproveitamento de serragem de eucalipto apresentou resultados instigantes quanto à geração de insumos de química fina.

A **Tabela 20**, de acordo com os rendimentos mássicos, referenda os métodos propostos e reafirma o uso dos processos de Biorrefinaria como tecnologia alternativa de aproveitamento de resíduos de biomassa.

Além destes, destaca-se o uso do carvão ativado como carvão adsorvente. As substâncias abaixo relacionadas foram derivadas de matéria-prima descartada, o que agrega valor aos produtos.

Tabela 20. Quantidade dos produtos de interesse por tonelada de serragem de eucalipto relacionada aos processos empregados.

Processos	Tecnologias	Fração	Produto	Rendimento mássico, %	kg t ⁻¹ produto
Térmico	pirólise	Bio-óleo	fenol	0,0030	7,00
			meta-cresol	0,0390	10,00
			guaiacol	0,2910	80,00
			meta-guaiacol	0,0100	3,00
			siringol	0,1830	50,00
			eugenol	0,1700	45,00
Físico-químico	Hidrólise	Hidrolisado ácido	ácido levulínico*	0,0260	26,00
Fermentação		Fermentado	xilitol*	0,27	27,00

* rendimento teórico

5.5. Balanço econômico

De acordo com os dados obtidos consegue-se produzir através da pirólise lenta de uma tonelada de serragem de eucalipto, aproximadamente, 280 kg de bio-óleo, 420 kg de carvão, 140 kg de fração aquosa e 160 kg de gases. Os produtos obtidos podem ser comercializados, alcançando valores de mercado, no caso do bio-óleo, de até 300 reais a tonelada (~ US\$ 100.00)³⁹, cerca de quatro reais por litro de fração aquosa decantada³⁹, com o status de "produto natural diferenciado", enquanto que o carvão alcança valores entre quatro e cinco reais por kg, vendido como adsorvente químico.

Conforme tarifa energética estabelecida pela Companhia Energética Estadual de Energia Elétrica (CEEE), os processos de pirólise lenta e ativação por vapor empregados, em escala de bancada, consomem respectivamente 252,00 kWh e 480,00 kWh - consumo que somados correspondem a R\$ 3,40. O processo de hidrólise ácida consome 150,00 kWh (sistema Bergoff), isto é, 0,56 reais enquanto o processo fermentativo empregado consome ao todo (autoclavagem e incubação) aproximadamente 6,00 reais.

Os produtos obtidos do bio-óleo, considerando 20% do valor comercial, alcançam valores significativos de 28,00 reais para fenol, 150,00 reais pra m-cresol; 500,00 reais para guaicol, 300,00 reais para seringol e 2.500,00 reais para eugenol. Os valores para xilitol e ácido levulínico alcançam patamares de 200,00 e 160,00 reais respectivamente. Estes valores são consideráveis, levando-se em conta que, a biomassa serragem de eucalipto, não apresenta custo algum, sendo descartada freqüentemente. Ademais, o processo pirolítico é auto-térmico (parcialmente exotérmico), possibilitando, inclusive, o aproveitamento dos gases gerados na secagem da matéria-prima.

Além dos produtos geradores de energia e insumos químicos, a pirólise apresenta outro aspecto, considerado ainda mais importante, que é o de justamente servir como processo alternativo de aproveitamento de resíduos. Não somente é utilizada para a conversão de biomassa, como para todo material residual de natureza orgânica, que de outra maneira, poderia ser causa de poluição ambiental.

6. CONCLUSÕES

Os processos desenvolvidos mostraram-se eficientes para o aproveitamento alternativo do resíduo de serragem de eucalipto. Os resultados apresentados neste trabalho constituem, sem dúvida alguma, uma contribuição para a pesquisa de aproveitamento de biomassa por meio das tecnologias que compõem o sistema de biorrefinaria.

Para o processo termoquímico avaliado, o bio-óleo obtido no sistema pirolítico *LATER* para serragem hidrolisada apresentou maiores rendimentos quanto à presença de substâncias fenólicas comercializáveis, em comparação ao bio-óleo tradicional.

A ação oxidante do meio ácido sobre os componentes hemicelulósicos constituintes da biomassa em questão resultou na formação de resíduo sólido, identificado como lignina por análise espectrométrica no infravermelho, que, quando submetido à termólise, gerou compostos lignínicos de pequena massa molecular. A menor presença de substâncias oxigenadas (ausência de polissacarídeos) limitou a ocorrência de reações radiculares, beneficiando a formação de compostos menos ramificados e de interesse industrial.

O procedimento de ativação do carvão de pirólise de serragem de eucalipto produziu carvão com propriedades adsorventes não muito distantes daquelas de um carvão ativo comercial. Modificações estruturais do carvão tornaram-se visíveis mediante análises por BET e MEV. O rearranjo estrutural ocorreu com perda de ramificações pela ação oxidante inerente ao processo, resultando em um sólido de menor massa e maior porosidade. No entanto, a quantidade de microporos ainda é insuficiente para modificar sensivelmente a isoterma. Os valores observados para as isotermas de Freundlich e Langmuir indicam a ocorrência de adsorção química do corante analisado.

Comprovou-se que o pH afeta a superfície dos adsorventes e o processo de ionização da molécula do corante. A máxima adsorção ocorreu em pH 9,0 por conta da interação eletrostática entre o corante catiônico e a superfície negativa dos resíduos ativados e não ativados.

No processo físico-químico, o sistema com vaso de teflon à pressão (Bergoff) demonstrou considerável eficiência na desagregação da estrutura hemicelulósica da biomassa. Porém, ressalvas são feitas quanto às temperaturas empregadas. Valores superiores a 140 °C ocasionam degradação do biopolímero e sacarificação das unidades precursoras. Temperaturas inferiores demonstram baixos valores de glicose, inviáveis para a produção de bioetanol, mas evidenciaram a conversão do monossacarídeo em ácido levulínico. Apreciáveis percentuais deste produto foram obtidos a temperaturas medianas de 120 °C com tempos de 40 minutos. Análise com superfície de resposta para o processo indica que a redução da temperatura no sistema de vaso de teflon à pressão diminui a produção de hidróxi-metil-furfural, substância intermediária da produção do ácido. Já, temperaturas e tempos maiores tendem a degradar o açúcar precursor e o produto.

A fermentação proposta com *Candida guilliermondii*, demonstrou maior eficiência para obtenção de xilitol quando realizada por 72 horas. O intervalo de tempo de hidrólise ácida da matéria-prima não exerce influência direta sobre os resultados. Não há perfil de otimização para os parâmetros estabelecidos. Pelo exposto, já a baixas temperaturas de hidrólise ácida (106 °C), há disponibilidade de monossacarídeos, neste caso xilose, para os micro-organismos. Estima-se que a adoção de condições severas, como o tempo, incrementa a degradação da xilose em furfural, composto potencialmente inibidor da fermentação.

Todos os processos geraram produtos de estimado valor econômico que, embora em pequenas quantidades, agregam valor a matéria-prima geralmente descartada. Fenóis como eugenol, guaicol e siringol, derivados originalmente de petróleo e hulha, surgem como insumos da pirólise, processo que também produz carvão combustível e sólido adsorvente. Ácido levulínico, de síntese industrial onerosa, foi obtido por hidrólise ácida em curto período. Xilitol, substância de interesse para indústria alimentícia, foi gerado por fermentação, com emprego de leveduras disponíveis. Maiores rendimentos podem ser alcançados com cepas apropriadas.

Os resultados obtidos, além de referendar como válidos os processos propostos, reafirmam o uso de processos de biorrefinaria como tecnologias alternativas para o aproveitamento de resíduos de biomassa para o provimento de insumos para a química fina, farmacêutica e química-petroquímica.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Cadastro florestal do Rio Grande do Sul, Departamento de Recursos Naturais Renováveis, 1998.
2. MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L., *Química nova*, v.30, p.873-879, 2007.
3. BUDZIAK, C.R.; MAIA, M.B.F, MANGRICH, A. *Química Nova*, v.27, p.399-403, 2004.
4. KAMM, B.; KAMM, M. *Appl Microbiol Biotechnol*, v.64, p.137–145, 2004.
5. SADHUKHAN, J, et al. *Chemical Engineering Science*, v.63, p.503 – 519, 2007.
6. MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. L; STAHL, J. A.; DINIZ, J. *Bioresource Technology*. v 98, 1095-1100, 2007.
7. DERMIRBAS, *Energy Conversion and Management*, v. 42, p.1357-1378, 2001.
8. SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; *Química Nova*, v.24, p.247-251, 2001.
9. BEALL, F.C.; EICKNER, H.W. U.S.D.A Forest service Research paper FPL, US Department of agriculture, Forest products Laboratory, Madison, Wis,1990.
10. VERVERIS, C.; et al. *Bioresource Technology*, v.98, p. 296–301, 2007.
11. SHEBANI, N. et al. *Thermochimica Acta*, v.471, p.43–50, 2008.
12. MAMLEEV, V., BOURBIGOT S., YVON, J. J. *Anal. Appl. Pyrolysis*, v.80, p.151–165, 2007.
13. PALMQVIST, E.; HAHN-HAGERDAL, B. *Bioresource Technology*, v.74, p.25-33, 2000.
14. AGARWAL, U.P.,RALPH, S.A. *Applied spectroscopy*, v. 51. p.1648-1655, 1997.
15. SHARMA, R.K. et al. *Fuel*, v.83, p.1469-1485, 2004.
16. SALIBA, E.O.S. et al. *Ciência Rural*, v.31, p.917-928, 2001
17. BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE J.L.; PILÓ-VELOSO, D. *Química Nova*, v.24, p.819-829, 2001.
18. HUBER, G.W.; IBORRA, S., CORMA, A. *Chemical Reviews*, v.106, p. 4044-4098, 2006.
19. MORI, F. A. et al. *Revista Árvore*, v.26, p.493-497, 2002.
20. PEREIRA, J.C.D. et al. *Embrapa Florestas*, v.38, 113p, 2000.
21. RAMOS, L. P. *Química Nova*, .v.26, p. 863-871, 2003.
22. GARROTE,G.; EUGENIO, M.E. LOPEZ, D. *Bioresource Technology*, v.88, p.61-68, 2003.
23. HORVAT,J. ET AL. *Tetrahedron Lett.*, v. 26, p.2111-2117,1985.

24. MANZER, L. E. A Sustainable Source of Chemicals; National Science Foundation Workshop: Catalysis for Renewables Conversion, Arlington, VA, April 14-15, 2004.
25. TONG, B. et al. Journal of Biotechnology, v.457, p. 20-26, 2007.
26. PARAJÓ, J.C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J.M. Bioresource Technology, v.65, p.191-201, 1998.
27. MIKKOLA, J. et al. Applied Catalysis A: general, v.196, p.143-155, 2000.
28. CANETTIERI E. V.; ALMEIDA e SILVA, J. B.; FELIPE, M. G. A. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 38, 2002.
29. REED, T.B.; DAS, A. Biomass Energy Foundation Press, USA, 1988.
30. MUKUNDA, H.S.; DASAPPA, S.; SHRINIVASA, U., Renewable Energy, v.88, p. 699-728, 1993.
31. Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. Org. Geochem. V.30, P.1479-1493. 1999.
32. BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C., Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, p.1-73, 2000.
33. BRIDGWATER, A.V., Chemical Engineering Journal, v. 91, p.87-102, 2003.
34. MCKENDRY, P. Bioresource Technology, v.82, p.47-54, 2002.
35. GRAHAM, R.G.; MOK, L.K.; BERGOUGNOU, M.A.; DE LASA, H.I.; FREEL, B.A., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.6, p. 363-374, 1984.
36. PARK, H. J.; PARK, Y.K.; KIM, J.S. Fuel Processing Technology, v.89, p. 797 – 802, 2008.
37. BROWN, R. C. The Future of Renewable Energy Generation in Iowa Symposium, October 16, 2001.
38. SENSÖZ, S. Bioresource Technology, v. 89, p.307-311, 2003.
39. In ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B., UNIFEI, julho de 2004.
40. FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. Applied Energy, v.69, p.293-306, 2003.
41. ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.36, p.1-18, 1996
42. OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. Energy & Fuels, v.17, p. 433-443, 2003.
43. AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H; ROY, C. Biomass and Bioenergy, v.13, p.25-37, 1997.

44. PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCIA, M. T.; SOLANAS, A. M. Arch. Environ. Contam. Toxicol., v.38, p.169-175, 2000.
45. DINIZ, J.; CARDOSO, A.L.; STAHL, J.A.; VILLETTI, M.A.; MARTINS, A.F. Ciência e Natura, v.26, p.25-32, 2004.
46. BARROS, S. B. M.; DAVINO, S. C.; Avaliação da toxicidade, 2ª ed., Atheneu: São Paulo, 2003.
47. ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A.E.; UZUN, B.B.; PÜTÜN, E. Renewable Energy, v.24, p. 615-626, 2001.
48. PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Embrapa Florestas, v 38, p.1-113, 2000.
49. GERÇEL, O.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, S.; GERÇEL, H. Applied Surface Science, 253, 2007, 843-852.
50. GOYAL, H.B.; SEAL, D.; SAXENA, R.C. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 2008, 504–517.
51. LOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.11, p.1966–2005, 2007,.
52. BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; GORANOVA, M. Fuel Processing Technology, v.87, 899–905, 2006,
53. TAN, I.; AHMAD A.L.; B.H. HAMEED, B.H, Journal of Hazardous Materials, v.153, p.709–717.2008.
54. LOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Fuel, v.87, p.834-84, 2008.
55. KEOWN, D. M.; HAYASHI, J.; LI, C. Fuel, v.87, p.1127-1132, 2008,.
56. HAGHIGHI, M.; SUN, Z.; WU, J.; Y. ZHANG, D. Proceedings of the Combustion Institute, v.31, p.1983–1990, 2007.
57. TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A.S. Quimica Nova, v.24, p. 808-818, 2001.
58. KENNEDY, L.J.; VIJAYA, J.; KAYALVIZHI, K.; SEKARAN, G. Chemical Engineering Journal, v.132, p.279–287, 2007
59. NEMR, A.; KHALED, A.; SIKAILY, A. Journal of Hazardous Materials, v.152, p. 263-275, 2008.
60. BARNES, G.T.; GENTLE, I. R. Interfacial science an introduction, Oxford University Press, New York, p. 170, 2005.
61. DOGAN, M.; ALKAN, M.; ONGANER, Y. Water Air Soil Pollut. v.120, p.229-238, 2000.

62. CRINI, G., PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. *Sep.Purif. Technol.*, v.53, p.97-105, 2007.
63. NEMR, A. E.; KHALED, A.; ABDELWAHAB, O.; SIKAILY A. E. *J. Hazard. Mater.*v.152, p.263-269, 2008.
64. NCIBI, M.C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. J. *Hazard. Mater*, v.139, p. 280-286, 2007.
65. WANG, Z; YANG, Z. *Bioelectrochemistry*,v..71, p.107–112, 2007.
66. HORVAT, J. ET AL. *Tetrahedron Lett.*, v. 26, p.2111-2117, 1985.
67. ZRIRA, S. S.; BENJILALI, B. B.; FECHTAL, M. M.; RICHARD, H. H. *Journal of Essential Oil Research*,v4,, p.167-169, 1992.
68. SHAFIZADEH, F. J. *Anal. and Applied Pyrolysis*, v.3, p.283-305, 1982.
69. PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D.S. *J. Anal. and Applied Pyrolysis*, v.9, p.121-137, 1996.
70. SCOTT, D. S.; MAJERSKI, P.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. *J. Anal. and Applied Pyrolysis*, v.51, p.23-37, 1999.
71. AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. *Biorsource Technology*, v.79, p.277-299, 2001.
72. ABREU, H. S.; Oertel, A. C. *Cerne*, v.5, p.52-62, 1999.
73. in LOHMANN, T. W. *Modelling of Reaction s in Coal Pyrolysis*, Ph.D. thesis, Institute of Applied Mathematics and Statistics, Munich University of Technology, Munchen, Germany, 2001.
74. in WANDER, P. R. *Tese 140 f. (Doutorado em engenharia Mecânica) – UFRGS*, 2001.
75. MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. *Fuel*, v.81, 843-862, 2002.