

**ELIANA VIEIRA CANETTIERI**

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS E ESTUDO CINÉTICO DA  
HIDRÓLISE ÁCIDA DOS RESÍDUOS FLORESTAIS DE EUCALIPTO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

*Orientador:* **Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior**  
*Co-Orientador:* **Prof. Dr. João Batista de Almeida e Silva**

Guaratinguetá  
2004

Canettieri, Eliana Vieira  
C221o Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos  
resíduos florestais de eucalipto / Eliana Vieira Canettieri.-  
Guaratinguetá : [s.n.], 2004  
145f.: il.

Bibliografia: f. 128-141  
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade  
de Engenharia de Guaratinguetá, 2004  
Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior

1. Resíduo florestal de eucalipto. 2. Biomassa. 3. Hidrólise  
ácida. I. Título

CDU 628.544

UNESP  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS E ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE  
ÁCIDA DOS RESÍDUOS FLORESTAIS DE EUCALIPTO

*ELIANA VIEIRA CANETTIERI*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“**DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**”

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior  
Coordenador

***BANCA EXAMINADORA:***

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior  
Orientador/UNESP-FEG

Prof. Dr. Sílvio Jorge Coelho Simões  
UNESP-FEG

Prof. Dr. Luiz Fernando Costa Nascimento  
UNESP-FEG

Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha  
FAENQUIL

Prof. Dr. Raul Eduardo Piad Barreras  
UMCC

Novembro de 2004

## **DADOS CURRICULARES**

### **ELIANA VIEIRA CANETTIERI**

NASCIMENTO 01.06.1962  
Lorena – SP

FILIAÇÃO José Vieira  
Irene de Jesus Vieira

1983/1988 Graduação  
Engenharia Química  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC  
Florianópolis – SC

1989 Professora de Cálculo de Reatores – Cinética Química no  
Curso de Engenharia Química  
Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL  
Tubarão – SC

1989/1995 Químico de Laboratório  
BASF S/A  
Guaratinguetá – SP

1996/1998 Mestrado  
Biotecnologia Industrial  
Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL  
Lorena – SP

2000/2004 Doutorado  
Engenharia Mecânica na Área de Transmissão e Conversão de  
Energia  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá –  
FEG/UNESP  
Guaratinguetá – SP

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Irene (*In Memoriam*) e José

A minha filha Rafaela e meu esposo Celso.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela vida,

À Faculdade de Engenharia Campus Guaratinguetá – UNESP e a Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, pela oportunidade de crescimento profissional,

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo suporte financeiro,

À empresa Cia. Suzano de Papel e Celulose, pela matéria-prima concedida,

Aos meus orientadores, Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior - FEG e João Batista de Almeida e Silva – FAENQUIL pela confiança, apoio e incentivo.

Agradeço em especial, o Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha da FAENQUIL, pelas contribuições e pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Às funcionárias da Biblioteca da FEG e FAENQUIL pela colaboração, e às secretárias da pós-graduação da FEG Regina, Maria Auxiliadora e Elisa pela dedicação e gentileza no atendimento,

Aos professores da FAENQUIL Maria das Graças, Inês, Arnaldo Márcio, Ismael, Sílvio pela amizade na superação das dificuldades,

Aos amigos Martha, Larissa, Jussara, Waltinho, Marcelo, Paulinho, Nicamor, Gisella, Júlio, Rita, Solange, Giuliano, Gilvane, Daniel, Ernesto, Irene, Débora e muitos outros do Departamento de Biotecnologia da FAENQUIL, onde foi realizado a parte experimental deste trabalho, pela excelente convivência, pelo companheirismo e pela amizade.

*"Dizem que o desejo do conhecimento nos fez perder o paraíso no passado; verdade ou não, é certo que nos dará o paraíso no futuro".*

***Ingersoll***

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

## RESUMO

O presente trabalho visou estabelecer as condições de hidrólise ácida do resíduo florestal de eucalipto e estudar a cinética dessa reação. Para atingir os objetivos deste trabalho, foi utilizada metodologia estatística (Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta - RSM). A espécie arbórea utilizada neste estudo foi o *Eucalyptus grandis* de 7 anos de idade.

Numa primeira etapa do trabalho, foram realizados ensaios de hidrólise catalisada com ácido em reator de aço inox de 1,4 L de acordo com um Planejamento Fatorial Fracionário de  $2^{8-4}$ , para avaliar o efeito de oito variáveis: o tamanho de partícula do resíduo [TR], temperatura [T], tempo de reação [t], umidade do resíduo [U], embebedimento do resíduo na solução ácida [E], concentração do ácido [CA], tipo de ácido [A] e relação resíduo/solução ácida [R/A] sobre a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto.

Este estudo revelou que as variáveis significativas foram a temperatura, a concentração do ácido sulfúrico e a relação resíduo/solução ácida para a remoção da xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto na região de estudo de 120-160°C, 0,10-0,50% e 1/3-1/6, respectivamente, e considerando o tipo de reator utilizado.

Finalmente, para otimizar o processo de hidrólise ácida do resíduo florestal de eucalipto para a obtenção da máxima extração de xilose da sua fração hemicelulósica, foi efetuado um planejamento fatorial  $2^3$  ortogonal, com cinco ensaios no ponto central. A equação matemática do modelo obtido para a extração da xilose da fração



hemicelulósica foi:  $Y = 69,0 + 15,4 X_1 - 16,7 X_2^2 - 15,5 X_1 \cdot X_2 - 16,9 X_1^2$ , sendo que  $Y$  = extração de xilose da fração hemicelulósica (%),  $X_1$  = concentração do ácido (%) e  $X_2$  = temperatura (°C).

As melhores condições de hidrólise foram encontradas em 157°C de temperatura, 0,65% de concentração de ácido sulfúrico, uma relação resíduo/solução ácida de 1/8,6 (m/v) em 20 min de reação com uma extração de xilose de 79,6%.

Numa segunda etapa do trabalho, foram realizados ensaios de hidrólise ácida em êmbolos de aço inox de 200 mL. Foi estudado a cinética da reação de hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto empregando ácido sulfúrico a 0,65%, relação resíduo/solução ácida 1/9 (m/v), variando a temperatura (130, 140, 150 e 160°C) e o tempo de reação (20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 min).

Os resultados obtidos mostraram que a hidrólise ácida, nas condições estudadas, é dependente das variáveis temperatura e tempo de reação para a remoção da hemicelulose e uma influência menor no grau de remoção de lignina e celulose.

A máxima extração de xilose (87,6 %) foi obtida a 160 °C após 70 min de reação, concomitante com a formação dos produtos de degradação, 2,8% ácido acético, 0,6% furfural e 0,06% hidroximetilfurfural. Extração de xilose similar (82,8%) foi obtida a 150 °C após 100 min, com uma formação de 3,2% ácido acético, 1,0% furfural e 0,07% hidroximetilfurfural.

A análise cinética mostrou que a constante de velocidade de reação,  $k$ , para a reação de desaparecimento de xilana presente na hemicelulose do resíduo florestal de eucalipto, aumentou com o aumento de temperatura. A constante de velocidade de reação de hidrólise obtida a 160°C foi de  $0,0543 \text{ min}^{-1}$ , sendo 7,4 vezes maior que a encontrada a 130°C, 4,3 vezes a 140°C e 1,7 vezes 150°C. O valor da energia de ativação,  $E_a$ , foi de 101,3 kJ/mol.

**PALAVRAS-CHAVES:** Resíduo florestal de eucalipto, biomassa, hidrólise ácida, xilose, estudo cinético.

CANETTIERI, E. V. **Evaluation of parameters and kinetic study of acid hydrolysis of eucalyptus forest residues**. 2004. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

## ABSTRACT

The aim of this work was to establish optimal conditions for hydrolysis of eucalyptus forest residues and investigate the kinetics of this reaction. Research was conducted making use of response surface methodology (RSM) and a seven-year old *Eucalyptus grandis* tree.

In the first phase of this work, hydrolysis tests were carried out in a 1.4L stainless steel reactor according to a  $2^{8-4}$  fractional factorial design, in order to evaluate the effects of eight variables (residue particle size, temperature, reaction time, residue moisture, soaking of the residue in acid solution, acid concentration, type of acid and ratio of residue/acid solution) on xylose extraction from the hemicellulosic fraction of eucalyptus residue.

The results showed that, taking into account the type of reactor utilized, the variables temperature, sulfuric acid concentration and ratio of eucalyptus residue/acid solution in the ranges of 120-160°C, 0.10-0.5% and 1/3-1/6 respectively, were significant for xylose removal from the hemicellulosic fraction of eucalyptus residue.

Finally, in order to optimize the process of acid hydrolysis of eucalyptus forest residue attaining maximum xylose extraction from its hemicellulosic fraction, a  $2^3$  orthogonal factorial design with five assays in the central point was performed. The model obtained for xylose extraction from the hemicellulosic fraction was:  $Y = 69.0 + 15.4 X_1 - 16.7 X_2^2 - 15.5 X_1.X_2 - 16.9 X_1^2$ , where  $Y$  = xylose extraction from the hemicellulosic fraction (%),  $X_1$  = acid concentration (%) and  $X_2$  = temperature (°C).

The best hydrolysis conditions were temperature of 157°C, sulfuric acid concentration of 0.65%, ratio of residue/acid solution of 1/8.6 (m/v) and 20 minutes of reaction, which provided a 79.6% xylose extraction.

In the second phase of this work, hydrolysis tests were performed in 200mL stainless steel container with cover. The kinetics of the hydrolysis reaction of the hemicellulosic fraction of the eucalyptus residue was investigated employing 0.65% sulfuric acid, ratio of residue/acid solution of 1/9 (m/v), temperatures of 130, 140, 150 and 160°C and reaction times of 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 100 minutes.

The results showed that, under the optimized conditions of acid hydrolysis employed in this study, the variables temperature and reaction time had a great influence on hemicellulose removal and a small influence on the degree of lignin and cellulose removal.

The highest xylose extraction rate (87.6%) was attained at 160°C, after a 70-minute reaction time, simultaneously with the formation of degradation products, namely 2.8% acetic acid, 0.6% furfural and 0.06% hydroxymethylfurfural. A similar xylose extraction rate (82.8%) was observed at 150°C after 100 minutes, with the formation of 3.2% acetic acid, 1.0% furfural and 0.07% hydroxymethylfurfural.

The kinetic parameters determined at 130, 140, 150 and 160°C for degradation of xylan present in the hemicellulose of the eucalyptus forest residue during the formation of xylose were the rate constants (k) for each temperature,  $1.22 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $9.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  respectively, and the activation energy ( $E_a$ ) 101.3 kJ/mol.

**KEYWORDS:** Eucalyptus forest residues, biomass, acid hydrolysis, xylose, kinetic study.

# SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
2.1	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS .....	26
2.2	A MADEIRA DE EUCALIPTO .....	32
2.3	HIDRÓLISE DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	39
2.4	O HIDROLISADO HEMICELULÓSICO – TOXIDADE E APLICAÇÃO.....	45
2.5	CINÉTICA DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE .....	50
<b>2.5.1</b>	<b>Aspectos cinéticos da remoção de polissacarídeos .....</b>	<b>50</b>
2.5.1.1	Formação de xilose.....	50
<b>2.5.2</b>	<b>Conceito da Teoria do Estado Ativado.....</b>	<b>57</b>
2.5.2.1	Cálculo da energia de ativação .....	57
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>60</b>
3.1	GERAL .....	60
3.2	ESPECÍFICOS.....	60
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>

4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO .....	63
4.2.1 Determinação dos Extrativos – Extração.....	63
4.2.2 Determinação da Lignina Solúvel e Insolúvel .....	64
4.2.3 Determinação de Carboidratos e Ácidos Orgânicos.....	65
4.2.4 Determinação do teor de Cinzas .....	66
4.3 EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA EM REATOR – ESTUDO DA CONDIÇÃO ÓTIMA.....	67
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS .....	71
4.5 ENSAIOS DA CINÉTICA DA HIDRÓLISE DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA NOS ÊMBOLOS.....	77
4.5.1 Procedimentos das hidrólises ácidas.....	77
4.5.2 Análise da fração líquida (hidrolisado hemicelulósico) e fração sólida (celulignina) .....	78
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>80</b>
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO FLORESTAL DE <i>EUCALYPTUS GRANDIS</i> .....	80
5.2 EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA – ESTUDO DA CONDIÇÃO ÓTIMA EM REATOR DE 1,4 L.....	83
5.2.1 Ensaio para Comprovação da Validade do Modelo.....	100
5.3 ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA DO RESÍDUO DE <i>EUCALYPTUS GRANDIS</i> .....	103
5.3.1 Cálculo dos parâmetros cinéticos da hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de <i>Eucalyptus grandis</i> .....	111

<b>5.3.2</b>	<b>Análise da fração sólida celulignina após hidrólise da hemicelulose do resíduo florestal de <i>Eucalyptus grandis</i> .....</b>	<b>117</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>124</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>128</b>
	<b>GLOSSÁRIO</b>	

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1 – Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989).....	27
Figura 2.2 – Precursores primários da lignina (PHILIPP; D’ALMEIDA, 1988).....	28
Figura 2.3 – Fórmulas dos açúcares presentes nas hemiceluloses (FENGEL; WEGENER, 1989).....	30
Figura 2.4 – Mecanismo da hidrólise ácida das ligações glicosídicas (FENGEL; WEGENER, 1989). ....	42
Figura 2.5 – Produtos de decomposição de açúcares (furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico) a partir dos monossacarídeos em meio ácido (FENGEL; WEGENER, 1989). ....	44
Figura 2.6 – Degradação de Materiais Lignocelulósicos por Hidrólise Ácida (MARTON <i>et al.</i> , 2003). ....	53
Figura 4.1 – Resíduo florestal de eucalipto (galhos, folhas, copas e madeiras finas): “ <i>in natura</i> ” na floresta da Cia. Suzano de Papel e Celulose em São Luiz do Paraitinga – SP (A), (B) e (C); recolhidas do campo (D); na mesa do triturador (E) e moído (F) .....	62
Figura 4.2 – (a) reator de hidrólise de 40 L, (b) vista de cima dos quatro reatores de 1,4 L acoplados no de 40 L utilizados nos ensaios de hidrólise ácida. ....	68
Figura 4.3 – Esquema de metodologia utilizada na cinética da hidrólise ácida da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em êmbolos de 200 mL. ....	79
Figura 5.1 – Gráfico de probabilidade normal para a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto. Sendo as variáveis estudadas A: Tamanho de partícula do resíduo, B: temperatura, C: tempo, D: umidade, E: embeбimento, F:	

concentração do ácido, G: tipo do ácido, H: relação resíduo/solução ácida. .....	85
Figura 5.2 – Superfície de resposta descrita pelo modelo Y que representa a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto. .....	99
Figura 5.3 – Variação do aparecimento de Xilose com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em diferentes temperaturas. .....	107
Figura 5.4 – Variação do aparecimento de Furfural com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em diferentes temperaturas. .....	107
Figura 5.5 – Variação do aparecimento de Ácido Acético com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em diferentes temperaturas. .....	108
Figura 5.6 – Variação do aparecimento de Hidroximetilfurfural com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em diferentes temperaturas. .....	108
Figura 5.7 – Extração de xilose (%) durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em diferentes temperaturas.....	110
Figura 5.8 – Curvas de $\ln(C_x/C_{x0})$ versus t para a determinação das constantes de velocidade das reações de hidrólises nas temperaturas de (a) 130°C, (b) 140°C, (c) 150°C, (d) 160 °C. ....	113
Figura 5.9 – Gráfico de $\ln(k/s^{-1})$ versus $10^3.K/T$ para a determinação da $E_a$ para a reação de desaparecimento de xilose presente na fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto. ....	115



Figura 5.10 – Comparação da fração sólida (celulignina) resultante das hidrólises a 130, 140, 150 e 160°C com a composição química “*in natura*” do resíduo de eucalipto.....118

Figura 5.11 – Variação do teor de Celulose no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise, determinado a partir da celulignina. ....121

Figura 5.12 – Variação do teor de Hemicelulose no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise, determinado a partir da celulignina. ....121

Figura 5.13 – Variação do teor de Lignina no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise, determinado a partir da celulignina. ....122

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Composição química dos materiais lignocelulósicos (%/100 g matéria seca).....	32
Tabela 2.2 – Produtividade de algumas plantações de eucalipto em diferentes países no mundo.....	36
Tabela 2.3 – Suprimento e demanda de madeira no Brasil (SBS, 1990). .....	37
Tabela 2.4 – Aplicação de alguns produtos derivados dos materiais lignocelulósicos. .....	48
Tabela 4.1 – Matriz de planejamento $2^{8-4}$ para a hidrólise ácida no reator de 1,4 L .....	72
Tabela 4.2 – Fatores e níveis que serão avaliados no planejamento $2^{8-4}$ .....	73
Tabela 4.3 – Matriz de Planejamento $2^3$ completo, ortogonal e com cinco ensaios no ponto central, com as variáveis codificadas e originais. .....	75
Tabela 5.1 – Composição química de algumas fontes de biomassa vegetal comparada com o trabalho atual.....	81
Tabela 5.2 – Esquema do planejamento fatorial fracionário $2^{8-4}$ considerando as unidades dos fatores naturais, os resultados dos açúcares, ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e a xilose extraída da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto.....	84
Tabela 5.3 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de <i>Student</i> para a extração de xilose da fração hemicelulósica dos resíduos de eucalipto, obtida nos ensaios	

realizados de acordo com o planejamento fatorial fracionário $2^{8-4}$ proposto. .....	87
Tabela 5.4 – Matriz de planejamento fatorial $2^4$ completo e os resultados de extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto.....	89
Tabela 5.5 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de <i>Student</i> para a extração de xilose. ....	90
Tabela 5.6 – Matriz de planejamento fatorial $2^3$ com repetição e duplicata no ponto central e os resultados de extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto. ....	91
Tabela 5.7 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de <i>Student</i> para a extração de xilose para os ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial $2^3$ com repetição no ponto central. ....	92
Tabela 5.8 – Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial $2^3$ com cinco ensaios no ponto central. ....	93
Tabela 5.9 – Matriz de Planejamento fatorial $2^3$ com cinco ensaios no ponto central e os resultados da extração de xilose (%). ....	93
Tabela 5.10 - Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de <i>Student</i> para a extração de xilose para os ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial $2^3$ com repetição e duplicata no ponto central. ....	94
Tabela 5.11 – ANOVA determinada pelo Programa DX5 para avaliação da curvatura do planejamento fatorial $2^3$ com cinco ensaios no ponto central. ....	95
Tabela 5.12 – Resultados do planejamento ortogonal obtidos pela ampliação do planejamento $2^3$ com 5 ensaios no ponto central. $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ representam os valores das variáveis codificados. ....	96

---

Tabela 5.13 -- Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de <i>Student</i> e nível de significância do modelo que representa a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, na região estudada. ....	97
Tabela 5.14 – Análise de Variância para o modelo representativo do processo de extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, na região em estudo.....	98
Tabela 5.15 – Teste de validade do modelo para a hidrólise ácida do resíduo de eucalipto, realizada nas condições ótimas proposta pelo modelo. ....	101
Tabela 5.16 – Resultados de glicose e xilose (%/100 g resíduo de eucalipto seco) após as hidrólises ácidas da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto a 130, 140, 150 e 160 °C em diferentes tempos de reação. ....	103
Tabela 5.17 – Compostos inibidores de processos fermentativos (ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural) formados durante as hidrólises ácidas da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto a 130, 140, 150 e 160 °C em diferentes tempos de reação. ....	105
Tabela 5.18 – Constantes das velocidades, k, nas temperaturas de 130, 140, 150 e 160 °C.....	114
Tabela 5.19 – Resultados da caracterização da fração celulignina do resíduo de eucalipto após as hidrólises a 130, 140, 150 e 160 °C nos tempos de reação de 100, 100, 100 e 70 min, respectivamente. ....	117
Tabela 5.20 – Comparação entre os resultados de xilose extraída determinados a partir da fração sólida celulignina e dos hidrolisados hemicelulósicos após as hidrólises a 130, 140, 150 e 160 °C. ....	119

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRACAVE	Associação Brasileira de Florestas Renováveis
ABS	absorbância
$\varepsilon$	absortividade
ANFPC	Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose
ANOVA	Análise da Variância
ATP	Adenosina trifosfato
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CMC	Carboximetilcelulose
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FAENQUIL	Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FEG	Faculdade de Engenharia Campus Guaratinguetá
FAO	Food and Agriculture Organization
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
GL	Graus de liberdade
ha	Hectare
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IC	Intervalo de Confiança
IPEF	Instituto de Pesquisas Florestais
MC	metilcelulose
MQ	Média Quadrática
NBR	Normas Brasileiras
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
SBS	Sociedade Brasileira de Silvicultura
SQ	Soma Quadrática
UNESP	Universidade Estadual Paulista

**LISTA DE SÍMBOLOS**

A	Tipo do ácido
C	Carbono
CA	Concentração do ácido
E	Embebimento do resíduo na solução ácida
$E_a$	Energia de ativação
g	Gramma
g/L	Gramas por litro
H	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
L	Litro
kg	Quilograma
k	Constante de velocidade de reação
m	Metro
ml	Milímetro
cm	Centímetro
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
m <sup>3</sup> /ha	Metro cúbico por hectare
m <sup>3</sup> /ha/ano	Metro cúbico por hectare por ano
nm	Nanômetro
$N_i$	Número de moles de um componente i
O	Oxigênio
$r_i$	Velocidade de reação de um componente i
R	Constante universal dos gases perfeitos
R/A	Relação resíduo / solução ácida
t	Tempo de reação
T	Temperatura
TR	Tamanho de partícula do resíduo
ton	Tonelada
V	Volume
$\eta$	Extração de xilose
Y	Rendimento de xilose

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente o impacto ambiental e a questão energética estão entre as principais preocupações da humanidade. A utilização racional de energia disponível e resíduos da biomassa vegetal são alternativas para minimizar essas questões. Neste panorama mundial os resíduos florestais de eucalipto e os resíduos de agroindústria constituem reservas naturais renováveis, disponíveis em grandes quantidades na natureza e representam uma importante fonte de matérias-primas que podem ser utilizadas em processos biotecnológicos ou químicos, surgindo como uma tecnologia atrativa e promissora.

O aproveitamento eficiente desses materiais lignocelulósicos, tanto para fonte de energia como para fonte de polímeros e monômeros, depende da eficiência do processo utilizado para separar seus diversos componentes: a celulose, a hemicelulose e a lignina. São diversos os métodos utilizados para degradar e transformar a biomassa vegetal em substrato para a fermentação e desse modo obter proteínas de consumo animal ou humano, álcool ou outros produtos, como glicose, xilose, furfural, hidroximetilfurfural, derivados de lignina, etc. O método empregado neste trabalho para a separação da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto foi a hidrólise química catalisada por ácido diluído.

A idéia usual de resíduo, lixo ou "o que sobra", decorre da agregação aleatória de elementos bem definidos que, quando agrupados, se transformam em uma massa sem valor comercial e com um potencial de agressão ambiental variável segundo a sua composição. A massa de resíduos de uma sociedade tem sua gênese na agregação destes componentes que, além de salientar o potencial de risco de cada elemento e acrescentar um incremento aleatório em função do conjunto, dificulta, ou até mesmo impossibilita, a reintegração desses elementos ao meio natural.

No Brasil, conforme a Resolução CONAMA Nr.5, de 5 de agosto de 1993, a denominação de "resíduos sólidos" inclui as descargas de materiais sólidos e semi-

sólidos provenientes das operações industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistema de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis, em face à melhor tecnologia disponível (NBR Nr.10.004, da Associação de Normas Técnicas – ABNT).

De acordo com Nogueira; Lora (2003) os resíduos florestais incluem os subprodutos das atividades silviculturais, como pontas e caules deixados no campo, e que, em função da finalidade da madeira produzida, industrial ou energética, apresentam distintas produções específicas.

O conceito de Impacto Ambiental é resultado de uma ação sobre o meio ambiente, caracterizada por um "choque" na operação do sistema e que, em função do tempo de duração, da intensidade das influências e da abrangência com que afeta os elementos, põe em risco a vida do sistema como um todo e, portanto, a sua perpetuação.

A princípio, qualquer atividade humana causa impactos ambientais. Por conseguinte, a exploração de recursos naturais tem causado uma gama variada de danos ambientais. Atualmente, existe uma preocupação maior com os riscos ambientais do que nas décadas passadas. Os desequilíbrios são detectados aqui e ali, numa grande diversidade de macro-fenômenos como o da eventual destruição da camada de ozônio em várias partes da atmosfera do planeta. Além disso, questões como o aquecimento global, a poluição das águas, do ar e dos solos também têm sido consideradas como uma ameaça ao planeta. Sendo assim, existe uma preocupação constante em como explorar recursos naturais e, ao mesmo tempo, conseguir atingir o desenvolvimento sustentável.

Tomando por base os sistemas termodinâmicos clássicos, onde as perdas globais de energia, ou o aumento da entropia são tanto maiores quanto maiores forem as intensidades dos fluxos de massa/energia que circulam pelo sistema, pode-se



estabelecer um paralelo com a dinâmica das sociedades atuais no planeta. Quanto menor o consumo menores serão as "perdas" associadas à extração, ao processamento e a "pós-utilização" dos recursos naturais (entendendo por "perdas" a geração de resíduos, bens pós-utilizados, e a degradação energética oriunda das várias etapas da dinâmica da sociedade). Portanto, quanto menores forem as quantidades de materiais extraídas do ambiente natural e "manipuladas" nos processos de produção, menores serão as perdas inerentes ao processamento, e conseqüentemente, os problemas associados a "essas perdas".

Uma das principais razões que tornam os resíduos de eucalipto uma matéria-prima potencial para os processos biotecnológicos é a considerável produção nacional da madeira de eucalipto. Em 1994, o Brasil ocupava o terceiro lugar dentre os países de clima tropical que fazem reflorestamento, com uma área plantada de sete milhões de hectares, o que representa 16% de 44 milhões de hectares relatados pela Food and Agriculture Organization - FAO. A FAO faz uma estimativa de expansão das plantações para o ano de 2050 de 3,2 vezes a área plantada em 1991 (FEARNSIDE, 1998). Além disso, somente 51,7% do peso seco total do eucalipto é aproveitado pela indústria brasileira, permanecendo o restante no campo na forma de folhas, galhos, copas e madeiras finas (BRITO *et al.*, 1979), podendo ocasionar problemas de estocagem e poluição ambiental. Esses resíduos podem ser separados química ou biologicamente por hidrólise em suas principais frações ou componentes tais como a celulose, a hemicelulose e a lignina para se obter compostos de maior valor econômico quando comparado com a biomassa bruta. Portanto, os resíduos lignocelulósicos produzidos pelas florestas de eucalipto, principalmente oriundas das indústrias papeleiras, são uma fonte potencial para processos de bioconversão, já que o hidrolisado obtido da fração hemicelulósica contém elevado teor de açúcares que poderão ser utilizados como fonte de carbono no processo de fermentação, processo microbiológico para obtenção de diferentes produtos como: etanol, butanol, 2,3-butanodiol, proteína microbiana, xilitol, ácidos orgânicos como láctico, cítrico, acético e fórmico, além de acetona, furfural, entre outros. A celulose pode ser utilizada para obtenção de seus derivados tais como, carboximetilcelulose (CMC), metilcelulose

(MC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), xantato de celulose, acetato de celulose, dentre outros. A lignina, por conter um alto teor de carbono, poderá ser utilizada como combustível em caldeiras ou ser quimicamente modificada para obtenção de herbicidas ou fertilizantes de liberação gradual ou controlada, quelantes, dispersantes, entre outros.

Neste trabalho foi utilizado o resíduo florestal de *Eucalyptus grandis* para a obtenção de xilose da fração hemicelulósica a partir do processo de hidrólise catalisada por ácido mineral diluído. Estudaram-se os parâmetros que interferem na extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto e também a cinética da decomposição da hemicelulose de forma a obter um hidrolisado com características favoráveis à obtenção de produtos biotecnológicos a partir de materiais lignocelulósicos. Este hidrolisado será estudado como substrato em fermentações para obtenção de xilitol e 2,3 butanodiol, pelo grupo de fermentação do Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEBIQ/FAENQUIL.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos representam uma das mais abundantes e subutilizadas fontes de carbono do mundo. A madeira e os resíduos da agroindústria constituem reservas naturais renováveis disponíveis em grandes quantidades na natureza e representam uma importante fonte de matérias-primas que podem ser utilizadas em processos químicos ou biotecnológicos. Tais materiais, que ocorrem na agricultura, florestas e resíduos do reflorestamento, processamento de frutas e vegetais, são constituídos quimicamente por componentes de alta e baixa massas molares. Em termos macromoleculares são constituídos de três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina nas proporções 4:3:3, sendo esta composição variável dependendo do tipo de material (TSAO, 1978). As substâncias orgânicas de baixa massa molar são tratadas genericamente como extrativos e as inorgânicas, em geral, como cinzas (FENGEL; WEGENER, 1989)

A celulose é um polímero linear de alto peso molecular formada de unidades de D-glucose unidas por ligações  $\beta$ 1-4 e podem aparecer como um material altamente cristalino. Em sua estrutura, duas unidades de glicose adjacente são ligadas pela eliminação de 1 molécula de H<sub>2</sub>O entre seus grupos hidroxílicos no carbono 1 e

carbono 4. A Figura 2.1 mostra a unidade repetitiva da cadeia de celulose - a unidade celobiose (FENGEL; WEGENER, 1989).

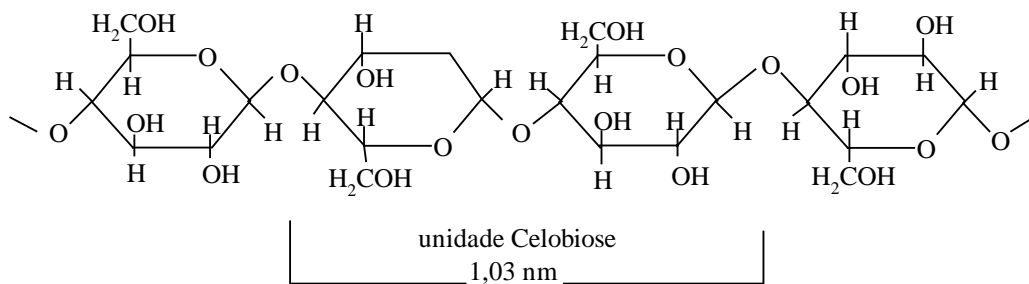


Figura 2.1 – Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989)

A lignina é uma macromolécula que possui uma estrutura polifenólica complexa, não completamente conhecida e não é convertida em açúcares fermentescíveis (LADISCH, 1983). Sua estrutura não pode ser representada por uma combinação de unidades monoméricas ligadas pelo mesmo tipo de ligação química, como na celulose e hemicelulose. É formada por moléculas de massa molar elevado que atuam como um suporte para as fibras de celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede da célula e, nas partes da madeira, age como um agente permanente de ligação entre as células,

gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. É uma macromolécula natural, cuja estrutura principal provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários (Figura 2.2): álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-p-cumárico (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988).

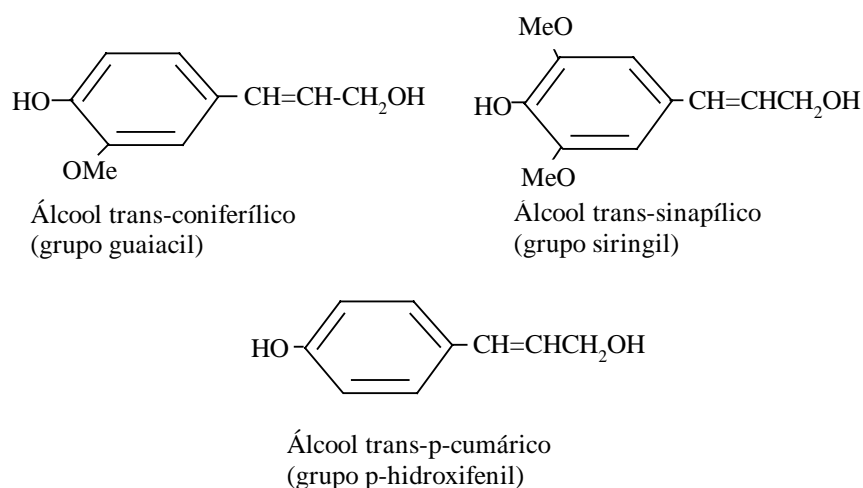


Figura 2.2 - Precursores primários da lignina (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988).

A proporção dos precursores das ligninas, os fenilpropanoídes; (ADLER, 1977), varia entre as diferentes espécies de plantas e a razão entre eles tem sido usada com propósitos taxonômicos. Segundo Fengel; Wegener (1989) as ligninas das madeiras “moles” (gimnospermas), madeiras “duras” (dicotiledôneas, angiosperma) e as

ligninas das gramíneas (monocotiledôneas, angiosperma) diferem quanto aos seus teores de guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H). Como a classificação em madeira mole, madeira dura e gramíneas mostrou-se insatisfatória, foi estabelecido que todas as ligninas fossem divididas em dois grupos: “ligninas guaiacil” – G (gymnospermas ou coníferas) e “ligninas guaiacil-siringil” – GS (angiosperma ou folhosas), diferindo na substituição do esqueleto fenilpropanoíde. As ligninas guaiacila são as que tem um grupo metoxi na posição do carbono-3, enquanto as ligninas siringilas tem um grupo metoxi em ambas posições do carbono 3 e 5. Como consequência dessa diferença química, as ligninas de madeiras duras são menos condensadas e mais susceptíveis à conversão química e biológica que as ligninas de coníferas. Madeiras moles geralmente contém mais ligninas que as madeiras duras (SAKA, 1991).

As hemiceluloses são polissacarídeos ramificados consistindo de açúcares de cinco carbonos tais como, D-xilose e L-arabinose e açúcares de seis carbonos tais como, D-manose, D-glucose, D-galactose e ácidos urônicos (SAKA, 1991). As hemiceluloses são também denominadas como polioses e os dois termos são utilizados sem distinção na literatura. As madeiras moles (por exemplo, *Pinus*) e madeiras duras (por exemplo, *Eucalyptus*) diferem na estrutura e composição da hemicelulose (SAKA, 1991).

A hemicelulose de madeiras moles tem maior proporção de unidades de manose e glicose que a hemicelulose de madeiras duras, que geralmente contém uma maior proporção de unidades de xilose (PALMQVIST; HÄHN-HÄGERDAL, 2000). Além disso, a hemicelulose é mais altamente acetilada em madeiras duras que em madeiras moles (FENGEL; WEGENER, 1989).

As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares (pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses) mostradas na Figura 2.3, que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose.

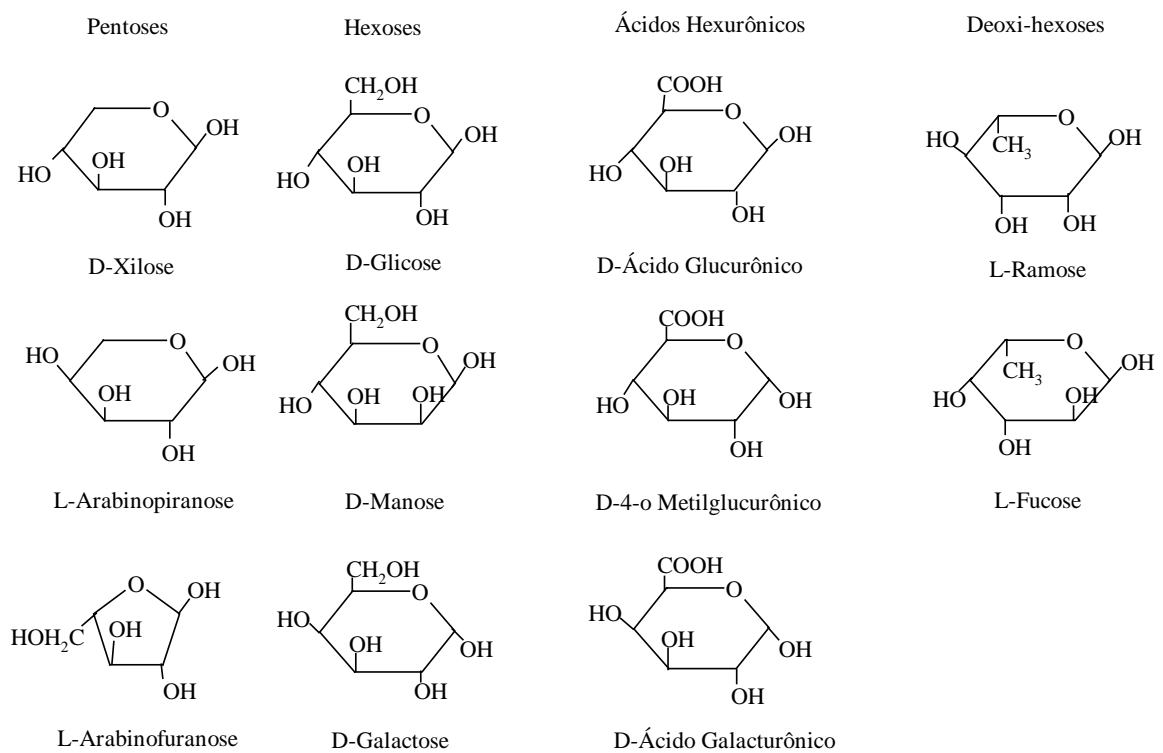


Figura 2.3 – Fórmulas dos açúcares presentes nas hemiceluloses (FENGEL; WEGENER, 1989)

Como pode ser observado na Figura 2.3, algumas das unidades de açúcares possuem apenas cinco átomos de carbono, sendo, portanto, denominadas, pentoses; outras, porém, possuem seis átomos de carbono, sendo então denominadas hexoses.

Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas e os formados por hexoses, hexosanas. Pentosanas e hexosanas são, portanto, anidridos poliméricos de pentoses e hexoses, com as fórmulas gerais  $(C_5H_8O_4)_n$  e  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , respectivamente, onde  $n$  é o grau de polimerização. Deste modo, uma pentosana que quando hidrolisada leva apenas a unidades de xilose é denominada xilana e uma que leva a unidades de arabinose, arabinana. Da mesma maneira, uma hexosana que quando hidrolisada leva apenas a unidades de manose é denominada manana, uma que leva a unidades de galactose, galactana e assim por diante.

Os constituintes menores da biomassa vegetal incluem extrativos e não-extrativos. As madeiras contém entre 1 a 8% de extrativos em base seca. Tais extrativos consistem de graxas, gorduras, gomas, amidos, alcalóides, resinas, óleos essenciais e vários outros constituintes citoplasmáticos. Os extrativos são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (FENGEL; WEGENER, 1989). Os não-extrativos compreendem entre 0,2 a 0,8% da madeira em base seca e incluem compostos inorgânicos como sílica, carbonatos e oxalatos. Em resíduos agrícolas os extrativos podem conter proporções mais elevadas e os não-extrativos podem ser maiores que 10% (KUHAD; SINGH, 1993). A Tabela 2.1 mostra a composição química de diferentes fontes de materiais lignocelulósicos.



Tabela 2.1 - Composição química dos materiais lignocelulósicos (%/100g matéria seca).

Fontes lignocelulósicos	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
	(%/100 g matéria seca)			
Madeira dura	43 - 47	25 - 35	16 - 24	2 - 8
Madeira mole	40 - 44	25 - 29	25 - 31	1 - 5
Bagaço de cana	40	30	20	10
Palha de arroz *	43,3	26,4	16,3	n.d.
Talo de milho	35	25	35	5
Espiga de milho	45	35	15	5
Algodão	95	2	0,9	0,4
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Palha de trigo	30	50	15	5
Ramie	76,2	16,7	0,7	6,4
Sisal	73,1	14,2	11,0	1,7

Fonte: HON, D.N.S., 1996; \* EL-MASRY, 1983; n.d. = não determinado,

## 2.2. A MADEIRA DE EUCALIPTO

O uso indiscriminado da madeira proveniente das florestas nativas desencadeou a escassez da mesma e despertou a busca por materiais alternativos para suprir o mercado madeireiro e dessa forma a descoberta da madeira de eucalipto foi um grande avanço para o setor florestal.

O eucalipto é uma árvore exótica, ou seja, não pertence à flora natural do Brasil. Ela foi trazida no início do séc. XX, proveniente da Austrália, onde existem mais de 600 espécies nativas de eucalipto. Pertence à família das *Myrtaceas*, mesma das jabuticabeiras, goiabeiras, pitangueiras, entre outras. É classificada como madeira dura, fibra curta e é a principal matéria-prima da indústria brasileira de papel e celulose. Cada espécie apresenta características diferentes e é adequada para aplicações também diferentes.

De acordo com Lima (1996) os primeiros reflorestamentos com as espécies do gênero *Eucalyptus* datam de 1854. Na Índia, as primeiras introduções ocorreram em 1843 e na África do Sul, em 1828. Na América do Sul, admite-se que o Chile tenha sido o primeiro país a introduzir o eucalipto por volta de 1823. No Brasil parece que as primeiras introduções ocorreram em 1868 no Rio Grande do Sul. Todavia, a expansão em larga escala da eucaliptocultura foi devida ao trabalho pioneiro de Navarro de Andrade na então Companhia Paulista de Estrada de Ferro, iniciado em 1903. Dessa data até por volta de 1966 foi estimado aproximadamente 400.000 ha em área de eucalipto plantado. Em 1966, com o estabelecimento dos incentivos fiscais para o reflorestamento, a fim de atender a demanda de utilização da madeira como matéria-prima, principalmente nas regiões sul e sudeste, proporcionou considerável aumento da área plantada. Segundo Lima (1996), em 1973 a área total plantada no Brasil tinha ultrapassado a cifra de 1 milhão de ha, a maior área plantada com eucalipto em todo o mundo, mais do que o dobro da área plantada pelo segundo colocado, a Índia.

O eucalipto, plantado de forma adequada e sendo bem manejado, pode se transformar em um grande aliado da natureza. Algumas áreas degradadas têm sido recuperadas com o plantio de eucalipto, com bons resultados. As florestas plantadas de eucalipto são florestas renováveis, o que dá a essa espécie uma grande importância quando se fala da utilização da madeira, aliada à preservação do meio ambiente.

Em virtude de seu rápido crescimento e da aplicabilidade de sua madeira para diversos fins, tem sido a essência florestal mais procurada para reflorestamento no

Brasil (GOMES; COUTO, 1986). Também tem recebido incentivo ao seu uso devido ao não comprometimento com as florestas nativas, uma vez que o seu plantio se dá por reflorestamento.

O setor industrial de base florestal tem sido marcado por um processo de utilização crescente de madeiras provenientes de reflorestamento, colocando o Brasil em sintonia com a ordem mundial, que enfatiza a preservação das florestas naturais e incentiva a implantação de florestas renováveis. O eucalipto se apresenta como grande alternativa para a produção de madeira nos próximos anos e a indústria já aposta na sua disponibilidade para os futuros suprimentos de matéria-prima. O descompasso crescente entre oferta e demanda de madeira nos mercados interno e externo tenderão a favorecer o quadro de substituição das madeiras nativas pela madeira de eucalipto.

No Brasil, a utilização da madeira de eucalipto como matéria-prima para a produção de celulose e papel é um processo irreversível e inquestionável, e já ocupa uma posição de destaque no cenário mundial de celulose de eucalipto (BARRICHELO; BRITO, 1976, IUSEM *et al.*, 1988). As plantações industriais de eucalipto são estabelecidas pelas próprias indústrias em suas próprias terras. Até o ano de 1987, o programa federal de incentivos fiscais, iniciado em 1965, ainda podia ser utilizado para essa finalidade, embora em escala significativamente menor do que o que foi originalmente estabelecido. Em 1987, todavia, os incentivos fiscais acabaram, e as indústrias hoje respondem pelo custo total dos reflorestamentos (LIMA, 1996).

Outro setor que consome cada vez mais madeira oriunda das plantações de eucalipto é o de carvão vegetal, para atender a indústria siderúrgica brasileira (BRITO; BARRICHELO, 1979a). O terceiro setor industrial consumidor de madeira de eucalipto está representado pela produção de painéis de madeira (compensados, chapas de fibras, chapa de partículas). Em 1980, a produção de eucalipto foi da ordem de 1 milhão de m<sup>3</sup>, equivalentes a um corte anual de 22.000 hectares de plantações de eucalipto (LIMA, 1996). De acordo com a FAO (1981), citada por LIMA (1996), com relação à lenha, pode-se afirmar que o uso predominante da madeira produzida pelas plantações de eucalipto, em escala global, é para a geração direta de energia, ou seja, como lenha.

Em escala global, cerca de 43% de toda a exploração florestal é para a geração direta de energia (BRITO; BARRICHELO, 1979b). No Brasil, pode-se afirmar que a madeira participa com 21,5% do consumo total de energia do país, valor este que é da mesma ordem de grandeza da participação dos combustíveis fósseis ou da hidreletricidade (MELO, 1979). No Estado de São Paulo, por exemplo, praticamente toda lenha consumida, que em 1980 foi da ordem de 2,9 milhões de m<sup>3</sup>, é suprida por plantações de eucalipto (Governo do Estado de São Paulo, 1982).

A Tabela 2.2 apresenta alguns dados da produtividade de plantações de eucalipto em alguns países. Pode-se notar o bom potencial do *E. grandis*, a espécie de eucalipto mais plantada do gênero, especialmente para a produção de madeira como matéria-prima para fins industriais.

Tabela 2.2 – Produtividade de algumas plantações de eucalipto em diferentes países no mundo.

País	Espécie	Idade (ano)	Produção (m <sup>3</sup> .ha <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup> )
Marrocos	<i>E. camaldulensi</i>	10	3-10
Zâmbia	<i>E. cloeziana</i>	10	18
Portugal	<i>E. globulus</i>	10	29
Portugal	<i>E. globulus</i>	10	3-38
Espanha	<i>E. globulus</i>	10	1-44
Índia	<i>E. globulus</i>	10	15-33
Uganda	<i>E. grandis</i>	10	14-50
África do Sul	<i>E. grandis</i>	10	13-46
Sudão	<i>E. microtheca</i>	10	7-23
Itália	<i>E. occidentalis</i>	10	1-6
Brasil	<i>E. grandis</i>	2	75
	<i>E. grandis</i>	2,5	64,5
	<i>E. grandis</i>	7	35
	<i>E. grandis</i>	10	4-56
	<i>E. grandis</i>	7	39,6
	<i>E. urophylla</i>	7	30
	<i>E. saligna</i>	7	25,5
	<i>E. robusta</i>	7	26
	<i>E. resinifera</i>	7	25,6
	<i>E. Microcorys</i>	7	18
	<i>E. urophylla</i>	7	51
	<i>E. grandis</i>	7	55
	<i>E. propinqua</i>	7	43
	<i>E. saligna</i>	7	40
	<i>E. viminalis</i>	7	75

Fonte: Lima, 1996.

Como pode ser observado na Tabela 2.3, a importância das plantações florestais para atender à crescente demanda de madeira, como também para aliviar a pressão sobre as florestas naturais remanescentes, fica evidente.

Tabela 2.3 – Suprimento e demanda de madeira no Brasil (SBS, 1990).

Demanda	(1000 m <sup>3</sup> )
Celulose	14740
Carvão	68700
Madeira serrada	33500
Painéis de madeira	7550
Lenha	139000
	Total: 263490
Suprimento	
Plantações de eucalipto	64300
Plantações de <i>Pinus</i>	18000
Floresta natural	181190
	Total: 263490

Fonte: Lima, 1996

Como seu plantio é renovado a cada sete anos, com apenas 1 hectare de terra consegue-se um rendimento equivalente ao de uma área de 10 hectares de uma floresta natural (MEADOWS, 1994). Segundo Grantham; Howard (1980) metade do peso total das árvores abatidas nas florestas permanece no campo como resíduos. As partes mais altas das árvores, com diâmetros inferiores a 5-7 cm, não são utilizadas pela indústria de papel e celulose (GOMIDE, 1986).

Já se propõe o uso da madeira de eucalipto em indústria moveleira, além da tradicional indústria papelreira, o que contribuirá ainda mais para grande sobra dessa biomassa (FEARNSIDE, 1998).

Com a grande ascensão na década passada da indústria de celulose, as áreas de reflorestamento atingiram proporções significativas. O Brasil possui cerca de 3.600.000 hectares reflorestados somente com o eucalipto (ANFPC, 1993, PRADO, 1995, SBS, 1990).

Das mais de 100 espécies de eucalipto introduzidas no Brasil, o *E. grandis* é a mais comum, com 55 % da área total, seguido pelo *E. saligna* e *E. urophylla* com 17% e 9% respectivamente.

De acordo com o Inventário Florestal das Áreas Reflorestadas do Estado de São Paulo (2002), mediante análise digital de imagens orbitais, foi feito um levantamento qualitativo e quantitativo do reflorestamento e foi estimado um total de 770.010 ha, correspondendo a 3,1% da área total do Estado de São Paulo. Desse total 611.516 ha correspondem às áreas com *Eucalyptus* (79,4%) e 158.494 ha (20,6%) com *Pinus*. Do total reflorestado com *Eucalyptus* (611.516 ha), predominam as espécies *E. grandis* (159.249 ha) e *E. saligna* (92.217 ha). As empresas do setor celulósico-papeleiro e de chapas detêm a maior parte do reflorestamento (45,1%), com maior proporção para as áreas de *Eucalyptus*.

O volume de casca em plantios de eucalipto, geralmente, corresponde a cerca de 10 a 20% do volume comercial da árvore (HUSCH *et al.*, 1973). A casca, mesmo com baixos valores de matéria seca, apresenta conteúdo de cálcio bem superior ao encontrado na madeira. A casca da madeira pode ser considerada um problema para algumas empresas florestais, pois há poucas alternativas econômicas de aproveitamento, o que acaba gerando custos adicionais, uma vez que as empresas necessitam dar um destino a esse material.

Em um futuro próximo, quer seja por pressões ambientais, pela elevação do custo da madeira das florestas naturais, ou ainda pelo aumento da consciência para a utilização de recursos florestais renováveis, poderão ocorrer dificuldades para o suprimento de segmentos da indústria de madeira serrada. Uma das alternativas mais iminentes para suprir esta demanda é o desenvolvimento das técnicas de processamento e do mercado da madeira de eucalipto (COSTA, 1996).

Lima (1996) cita que a multiplicidade de produtos possíveis de serem obtidos a partir do eucalipto permite ao proprietário do plantio direcionar suas atividades para a produção de madeira serrada, laminados, aglomerados, madeira para energia, fabricação de celulose e papel e ainda, aproveitar os resíduos para a fabricação de chapas de fibras e geração de energia.

Plantações bem conduzidas podem produzir, a cada 7 anos, entre 150 a 300 esteres (madeira empilhada) por ha de madeira para lenha, carvão vegetal, moirões e madeira para a indústria de celulose.

As florestas renováveis, desenvolvidas com tecnologias apropriadas (manejo, melhoramento genético, entre outros) serão altamente vantajosas para se aumentar a produtividade, competitividade, receita e assim promover um desenvolvimento sustentável.

### 2.3. HIDRÓLISE DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Materiais lignocelulósicos tais como os produtos agrícolas e florestais e seus resíduos são fontes renováveis de energia. Aproximadamente 90% do peso seco da maioria desses materiais é armazenado na forma de celulose, hemicelulose, pectina e lignina (IRANMAHBOOB *et al.* 2002).



A conversão da celulose e hemicelulose a partir de materiais residuais em açúcares é uma alternativa para a produção de vários produtos com aplicação em diversos setores industriais, como o etanol (CHUNG; LEE, 1985, SUN; CHENG, 2002), furfural (MANSILLA *et al.*, 1998), proteína microbiana (ALMEIDA e SILVA *et al.*, 1995a,b), xilitol (PARAJÓ *et al.*, 1998a,b,c, SILVA *et al.*, 1998, CANETTIERI *et al.*, 2001, FELIPE *et al.*, 2004), 2,3 butanodiol (NISHIDAWA, 1988, GROVER *et al.*, 1990) e outros com a vantagem de proporcionar uma finalidade mais nobre à quantidade de resíduos que se acumulam anualmente na natureza, gerando problema de poluição ambiental.

A utilização dos diferentes componentes dos materiais lignocelulósicos para serem empregadas nesses processos requer um tratamento específico de natureza física, química ou biológica a fim de quebrar as ligações do complexo celulose – hemicelulose - lignina. Este tratamento é uma hidrólise e pode ser realizado de diferentes caminhos, tais como, tratamento físico por explosão a vapor (WILSON *et al.*, 1989, BALLESTEROS *et al.*, 2002), tratamento químico catalisado com ácido (ALMEIDA e SILVA *et al.*, 2003, ROBERTO *et al.*, 2003, CANETTIERI *et al.*, 2004) ou base (CHEN; ANDERSON, 1980) e tratamento biológico por hidrólise enzimática (VLASENKO *et al.*, 1997).

No processo de explosão a vapor são provocadas modificações acentuadas na estrutura dos materiais lignocelulósicos devido principalmente a rápida evaporação da água intracelular e do cisalhamento provocado pelo deslocamento do material do reator para o ciclone. Este processo pode causar degradação dos açúcares formados, originando compostos tóxicos ao metabolismo microbiano, como o furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos (MARCHAL *et al.*, 1986, RUGG *et al.*, 1981).

A hidrólise alcalina dos materiais lignocelulósicos rompe a parede celular dos vegetais pela dissolução da hemicelulose, lignina e sílica através da hidrólise dos ésteres de ácido urônico e acético, e por turgescência da celulose. Segundo Fox *et al.* (1989), este tipo de tratamento proporciona baixos rendimentos na liberação de açúcares e gera um maior volume de efluentes quando comparado com outros processos de hidrólise.

A hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos é um processo muito estudado pela sua especificidade e por originar poucos subprodutos (LEE *et al.*, 1978). A cristalinidade da celulose, a proteção da lignina e as configurações espaciais do complexo celulose - hemicelulose - lignina tornam este tipo de hidrólise um processo lento e pouco econômico (TSAO *et al.*, 1978). A estrutura capilar das fibras de celulose e a presença de metais diminuem a eficiência da hidrólise enzimática.

Os ácidos minerais podem agir como catalisadores de reações de hidrólise das frações polissacarídicas da biomassa vegetal, tornando assim a hidrólise ácida um processo simples e rápido (PARISI, 1989). De acordo com Esteghlalian *et al.* (1997) a hidrólise catalisada com ácido diluído não requer um sistema de recuperação do ácido, que parece ser essencial para o processo com ácido concentrado.

De acordo com Fengel e Wegener (1989), a hidrólise ácida, conduzindo finalmente a uma fissão das ligações glicosídicas, prossegue em 3 etapas e está mostrada na Figura 2.4.

1<sup>a</sup>) O próton do catalisador ácido interage rapidamente com o oxigênio glicosídico que liga duas unidades do açúcar, formando o chamado ácido conjugado,

2<sup>a</sup>) Em seguida há uma lenta clivagem da ligação C-O resultando um cátion intermediário de carbono cíclico,

3<sup>a</sup>) Finalmente o cátion carbono inicia a rápida adição de uma molécula de água resultando um produto final estável e a liberação do próton.

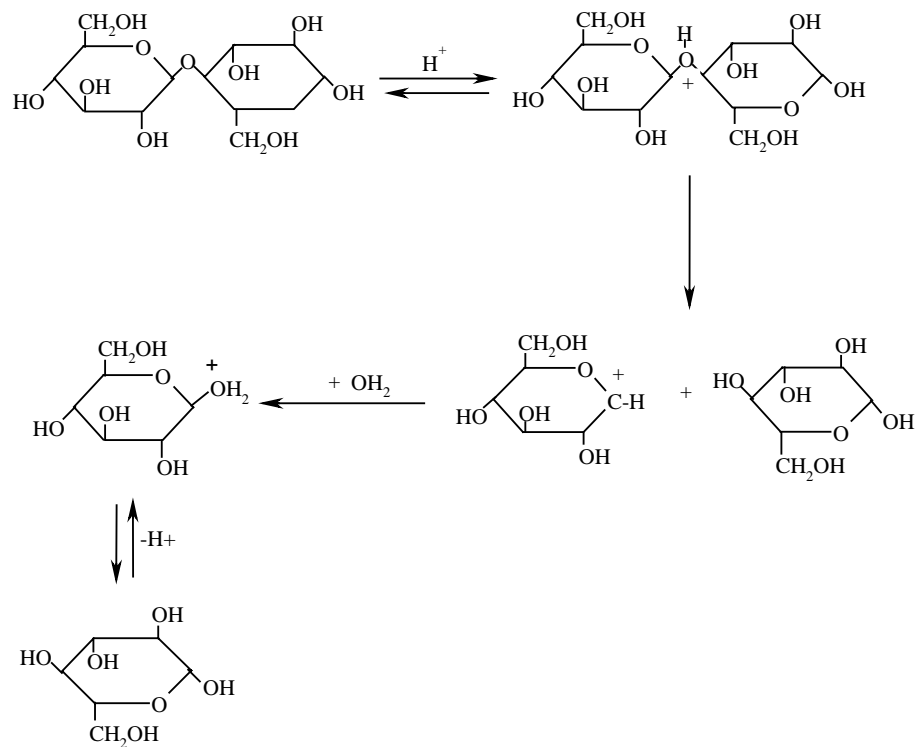


Figura 2.4 – Mecanismo da hidrólise ácida das ligações glicosídicas (FENGEL; WEGENER, 1989).

O fator controlador da hidrólise, segundo Parisi (1989), provavelmente é a energia rotacional requerida na dobra do anel de glicose. Esse autor ainda afirma que a

celulose é mais lentamente hidrolisada que a hemicelulose, devido à rigidez dos anéis de glicose, unidos na estrutura cristalina, determinada por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxil e os átomos de hidrogênio das cadeias adjacentes. O autor concluiu que a celulose amorfa e a hemicelulose pouco interferem na flexibilidade do anel, possibilitando, com isto, taxas de hidrólise mais rápidas, quando comparadas com a celulose cristalina.

Franzidis e Porteous (1981) afirmam que, durante a hidrólise dos materiais lignocelulósicos, a molécula de ácido penetra na molécula de lignina, hidrolisando a hemicelulose e as regiões não cristalinas da celulose. Em seguida, a celulose cristalina passa a ser hidrolisada, numa velocidade 100 vezes maior.

Durante a hidrólise ácida para obtenção de glicose como produto principal, a hemicelulose é hidrolisada mais rapidamente e a xilose formada a partir dela pode ser transformada em furfural e ser pouco aproveitada (LEE *et al.*, 1978). O fato da hemicelulose ser mais facilmente hidrolisada em açúcares monoméricos que a celulose, gera a possibilidade da fração hemicelulósica ser seletivamente hidrolisada na biomassa. Esses autores ressaltam que a celulose resultante torna-se mais susceptível a hidrólises posteriores após a retirada da hemicelulose.

Para se obter um melhor aproveitamento dos carboidratos presentes no material lignocelulósicos, tem sido estudada a hidrólise ácida em dois estágios (RUGG *et al.*, 1981). O primeiro estágio desse processo consiste na hidrólise da fração hemicelulósica em condições moderadas de temperatura, pressão e ácido, preservando os monossacarídeos formados de uma posterior degradação. De acordo com esses autores, após a remoção de tais monossacarídeos, condições mais drásticas de hidrólise são empregadas a fim de se hidrolisar o complexo de lignina-celulose para obtenção de glicose. O processo de hidrólise ácida em dois estágios aumenta consideravelmente o rendimento em açúcares, pois evita a decomposição da xilose em furfural e hexoses em hidroximetilfurfural.

Na hidrólise ácida, num determinado tempo de reação e dependendo da temperatura utilizada há a decomposição dos açúcares monoméricos produzidos durante a reação de hidrólise a partir dos polissacarídeos. Devido a esse problema, é

necessário escolher bem uma condição de reação, o tipo de reator e o modo de operação (KIM *et al.*, 2000).

A Figura 2.5 mostra a formação de furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico a partir dos monossacarídeos em meio ácido. Esses compostos são tóxicos para processos de bioconversão, uma vez que inibe o metabolismo do microrganismo, portanto são compostos indesejáveis na reação de hidrólise.

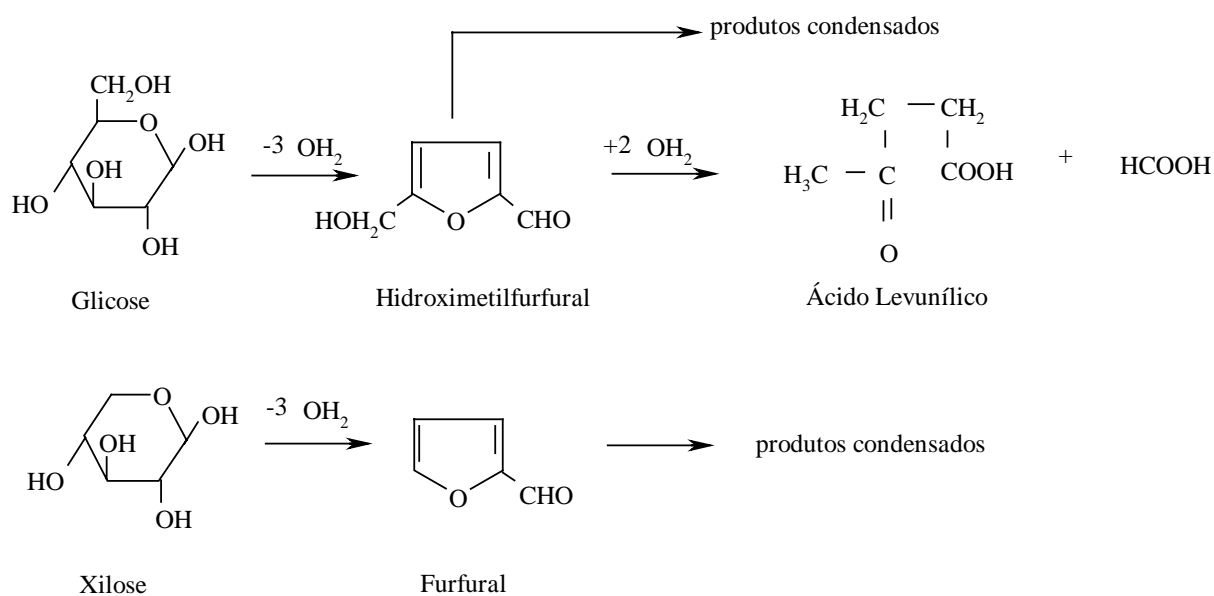


Figura 2.5 – Produtos de decomposição de açúcares (furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico) a partir dos monossacarídeos em meio ácido (FENGEL; WEGENER, 1989).

## 2.4. O HIDROLISADO HEMICELULÓSICO – TOXIDADE E APLICAÇÃO

A descoberta de leveduras capazes de metabolizar pentoses (BARBOSA *et al.*, 1988), principalmente D-xilose, açúcar majoritário na fração hemicelulósica da biomassa vegetal, foi um fato precursor na utilização de hidrolisados hemicelulósicos para bioconversão em vários produtos biotecnológicos. Além da liberação de monossacarídeos, provenientes da hidrólise ácida da hemicelulose, vários compostos tóxicos são formados durante o processo, e estes constituem inibidores em potencial do crescimento microbiano (RODRIGUES *et al.*, 2001, DELGENES *et al.*, 1996; VAN ZYL *et al.*, 1988).

Para que o hidrolisado possa ser utilizado em processos de bioconversão (ZHANG *et al.*, 2000, SILVA; ROBERTO, 2001) é necessário passar por um processo de detoxificação para a retirada dos compostos tóxicos (furfural, hidroximetilfurfural, fragmentos de lignina e alguns fenólicos provenientes dos extrativos), uma vez que a interferência na atividade microbiológica leva a uma redução da eficiência de conversão dos seus açúcares componentes. Esse processo não deve diminuir e nem mesmo alterar os açúcares no hidrolisado, uma vez que num processo microbiológico os açúcares são fontes de carbono para gerar energia aos microrganismos que tem papel de um reator biológico para produção do produto de interesse (xilitol, butanodiol, etanol, furfural, entre outros).

Na produção de xilitol, Felipe *et al.* (1997a) constataram um aumento no rendimento do produto com o aumento de xilose. Sendo assim, espera-se do hidrolisado hemicelulósico alto teor de açúcares e baixo teor de componentes tóxicos.

Os compostos tóxicos podem ser divididos em vários grupos:

- (1) produtos de degradação dos açúcares incluindo o furfural da xilose e o hidroximetilfurfural da glicose;
- (2) produtos de degradação da lignina incluindo uma variedade de compostos aromáticos;
- (3) substâncias liberadas da estrutura lignocelulósica durante o pré-tratamento como ácido acético e extrativos da madeira (resinas ácidas, ácidos tanínicos e terpenos);
- (4) metais provenientes da corrosão dos equipamentos de hidrólise, em particular os íons de Fe, Cr, Ni e Cu (LEE; MC CASKEY, 1983, OLSSON; HÄHN-HÄGERDAL, 1996).

A natureza química e as quantidades dos compostos tóxicos variam de acordo com a biomassa e as condições de hidrólise empregadas (GONG *et al.*, 1983). Esses compostos devem ser removidos ou terem suas concentrações reduzidas para que os hidrolisados possam ser eficientemente utilizados nos processos de bioconversão para a obtenção de produtos como xilitol, etanol, proteína microbiana, 2,3 butanodiol, furfural, dentre outros.

O xilitol, é um açúcar pentahídrico, de poder adoçante comparável ao da sacarose e superior ao do sorbitol e manitol. Atualmente é obtido comercialmente da catálise química da xilose presente nos hidrolisados hemicelulósicos, pode ser empregado na indústria alimentícia em geral como substituto de glucose para diabéticos e obesos e também na indústria farmacêutica, apresenta propriedade anticariogênica, pode ser utilizado no tratamento de doenças como anemia hemolítica (deficiência da enzima glucose-6-fosfato desidrogenase), osteoporose, otite, infecções da via respiratória, entre outras (EMODI, 1978, HYVONEN *et al.*, 1982, FELIPE *et al.*, 2004).

No Departamento de Biotecnologia da FAENQUIL - Lorena - SP, pesquisadores se dedicam ao estudo da produção do xilitol por via biotecnológica a partir de diversas biomassas vegetais, tais como o bagaço de cana, palha de arroz, palha de trigo, cavacos e resíduos ou “aparas” de eucalipto, casca de aveia, cevada, entre outras sobras de processos agrícolas, florestais e alimentícios como bebidas (FELIPE *et al.*, 1997b, ALMEIDA e SILVA *et al.*, 2003, CANILHA *et al.*, 2003, MUSSATO; ROBERTO, 2001, FELIPE *et al.* 2004, TAMANINI *et al.*, 2004, VILLARREAL *et al.*, 2004).

O etanol, que também pode ser obtido a partir do hidrolisado hemicelulósico (LEE *et al.*, 1999, GRADO; CHANDRA, 1998, KAYLEN *et al.*, 2000), é utilizado como combustível ou empregado como matéria-prima em inúmeros processos da indústria química. Ferrari *et al.* (1992) e Nigam (2001) produziram etanol via microbiológica a partir do hidrolisado de madeira e palha de arroz, respectivamente, utilizando a levedura *Pichia stiptis*.

A proteína microbiana, substância de alto valor nutritivo, pode ser utilizada como complemento a alimentação humana ou animal. Almeida e Silva *et al.* (1996) estudou a produção microbiológica de proteína microbiana a partir do hidrolisado hemicelulósico de cavacos de eucalipto utilizando o fungo *Paecilomyces variotii*.

Outro produto que pode ser obtido de resíduos florestal e agrícola é o furfural, que pode ser produzido a partir da hidrólise ácida da xilose presente nas hemiceluloses seguida da desidratação da xilose em furfural (VÁZQUEZ *et al.* 1984, RIERA *et al.* 1991, CARRASCO, 1991). É empregado na indústria petroquímica como solvente seletivo e ainda em sínteses orgânicas, em corantes, na industrialização de resinas sintéticas, de fibras artificiais, de plásticos e na indústria farmacêutica.



A Tabela 2.4 apresenta a aplicação de alguns produtos derivados dos materiais lignocelulósicos.

Tabela 2.4 – Aplicação de alguns produtos derivados dos materiais lignocelulósicos.

Produtos	Aplicação
Glicose	Energia (álcool, ATP), proteína, produtos químicos, frutose (adoçante)
Xilose	Etanol, xilitol (adoçante), agente anti-diabético
Etanol	Produtos químicos, solventes, bebidas, energia biológica (ATP), sínteses petroquímicos (via etileno), diluente de gasolina e octano, alimentos
Furfural e 2,3 butanodiol	Produtos químicos e solventes (tais como, metil- etil-cetona)
Produtos da degradação de lignina: Vanilina, dimetil sulfido, dimetil sulfóxido, metil, mercaptano, ácido ferúlico	Produtos químicos e solventes
Butanol / fragmentos de lignina	Forno e combustível diesel
Sulfonados da lignina	Produtos químicos, aditivos estabilizantes, ligantes

Fonte: Bisaria, Ghose, 1981

Como a biomassa é renovável, abundante e em princípio inesgotável serve como fonte alternativa para reduzir a dependência dos produtos do petróleo e gás natural. A biomassa absorve o dióxido de carbono durante seu crescimento e emite-o durante a combustão. No entanto, a biomassa ajuda a atmosfera a reciclar o dióxido de carbono, o que contribui para amenizar o efeito estufa (HAYKIRI-AÇMA, 2003).

O sucesso da indústria química derivada da biomassa dependerá do suprimento e da demanda dos produtos, primeiramente dos produtos químicos e intermediários que a indústria petroquímica não pode produzir, tais como celulose, ácido láctico e ácido levulínico. Os primeiros termoplásticos e fibras sintéticas foram fabricados a partir dos derivados da celulose. O acetaldeído, principal intermediário da petroquímica, pode ser obtido a partir do ácido láctico. Os sais de ácido levulínico tem sido proposto para substituir o etileno glicol como um agente refrigerante (DEMIRBAS, 2001).

## 2.5 – CINÉTICA DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE

### 2.5.1. Aspectos cinéticos da remoção de polissacarídeos

#### 2.5.1.1. Formação de xilose

A respeito da seleção de um modelo satisfatório para aplicações em engenharia, Levenspiel (1994) recomenda que o mesmo deve:

- estar dentro da representação da realidade e,
- ser retratado sem muita complexidade matemática.

Segundo Levenspiel (1988), as reações não catalíticas de sólidos/solução (resíduos de madeira/solução ácida) devem ser classificadas como reações heterogêneas. Com o objetivo de simplificar os cálculos tem-se considerado essas reações como homogêneas de primeira ordem.

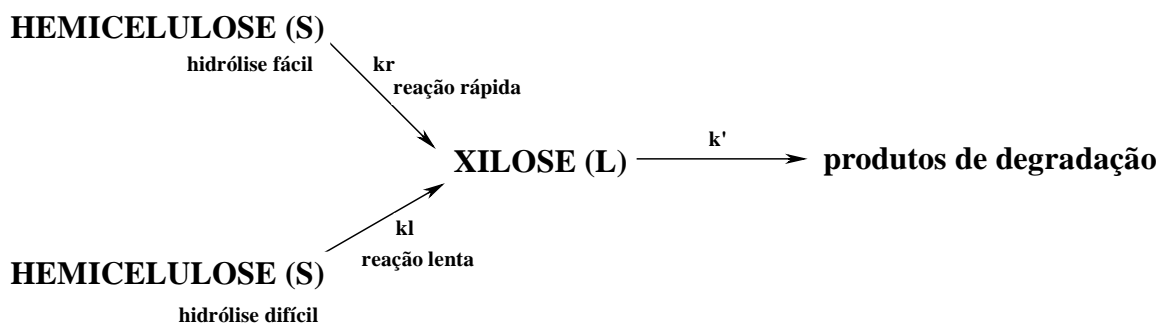
Uma variedade de modelos para a hidrólise ácida da hemicelulose são postulados na literatura (SAEMAN, 1945, GONZÁLEZ *et al.* 1986, MALONEY; CHAPMAN, 1985, AGUILAR *et al.* 2002, HERRERA *et al.* 2003, RODRÍGUEZ-CHONG *et al.* 2004). O modelo mais simples para representar a hidrólise da hemicelulose envolve uma série de reações irreversíveis a partir da biomassa vegetal sólida em presença de solução ácida resultando em xilose líquida e produtos de degradação (esquema 1). Esse esquema tem mostrado ser deficiente, uma vez que considera a decomposição da hemicelulose em xilose um processo de uma única etapa.



### Esquema 1

O modelo mais aceito tem sido o que considera que a decomposição da hemicelulose ocorra em duas etapas. A cadeia da hemicelulose é primeiro decomposta em xilo-oligosacarídeos, e num segundo momento em monômeros de xilose. E mais adiante, a xilose pode ser degradada a furfural, resinas de furano e outros produtos (BHANDARI *et al.*, 1984, MALONEY; CHAPMAN, 1985, VÁZQUEZ *et al.*, 1995).

A decomposição da hemicelulose tem sido modelada como a soma de duas reações paralelas de primeira ordem, conhecidas como reação de hidrólise rápida e reação de hidrólise lenta. Conseqüentemente, tem sido considerado que a hemicelulose é composta de uma fração de fácil hidrólise (reação rápida) e uma fração de difícil hidrólise (reação lenta). Partindo desse princípio, acredita-se que existem dois tipos de xilanas presentes na hemicelulose da biomassa, isto é, as que reagem rapidamente e as que reagem lentamente, isso significa que uma fração de xilana hidrolisa mais facilmente que a outra e a reação de hidrólise da hemicelulose global pode ser representada conforme esquema 2 (CARRASCO, 1991, ESTEGHLALIAN *et al.*, 1997).



## Esquema 2

A figura 2.6 apresenta as três principais frações dos materiais lignocelulósicos, a celulose, a lignina e a hemicelulose, a qual tem sido o foco desse trabalho, e também mostra um esquema do mecanismo da reação de hidrólise ácida da fração hemicelulósica.

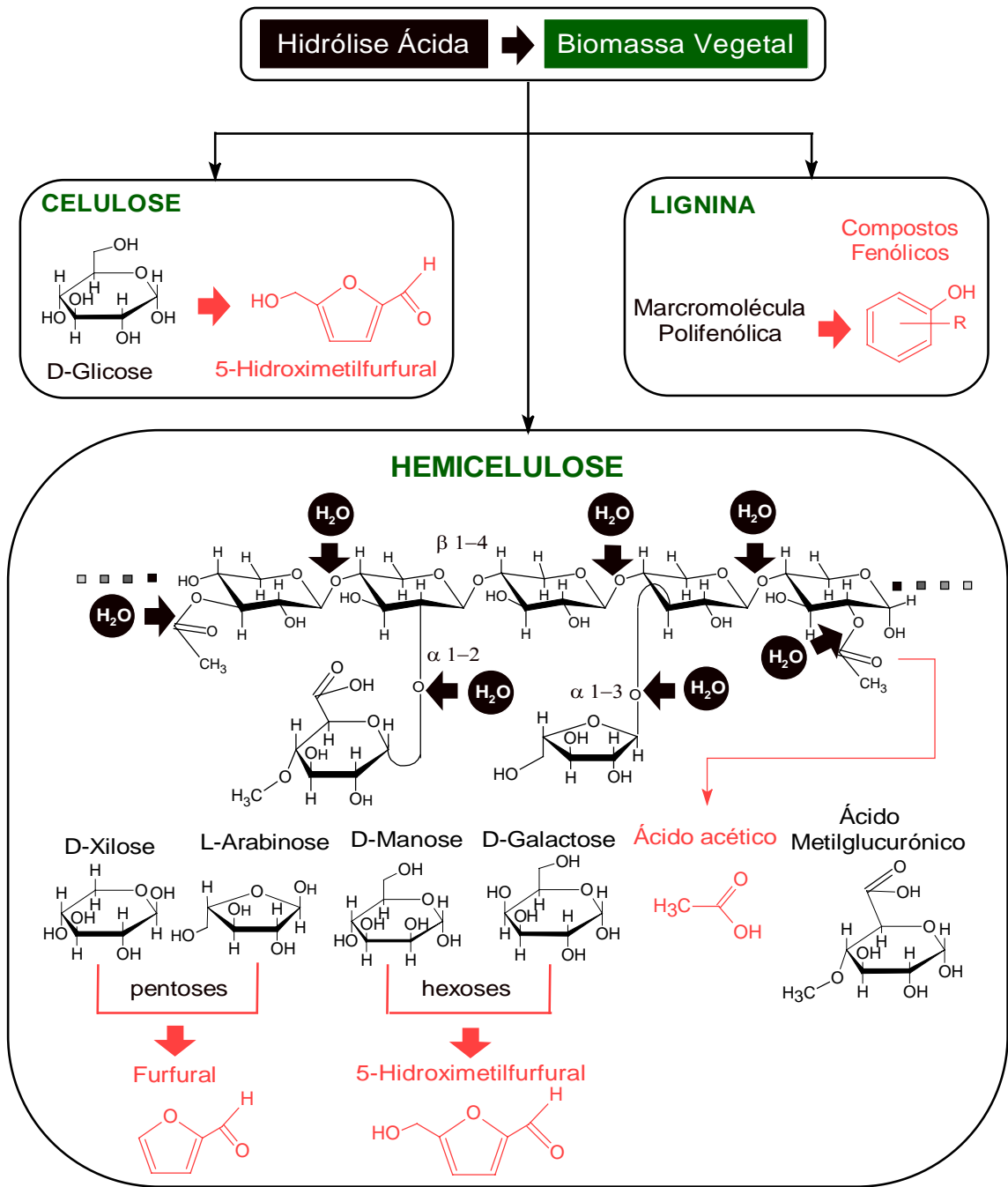
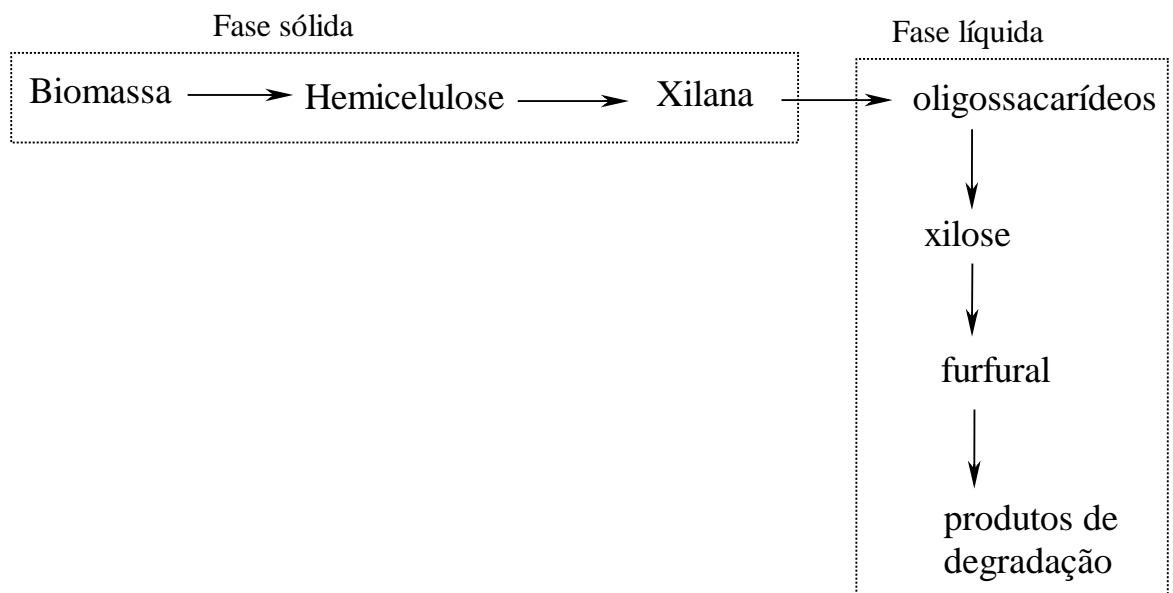


Figura 2.6 - Degradação de materiais lignocelulósicos por hidrólise ácida (MARTON *et al.*, 2003).

Expandindo o esquema 2, a degradação da hemicelulose da biomassa pode ser representada conforme o esquema 3. Este esquema, mostra a reação de hidrólise ácida entre um sólido (biomassa) e um líquido (solução ácida) e assim caberia ser classificada como uma reação heterogênea, e desse modo, teria que estudar a transferência de calor por meio de condução através das camadas do material e a transferência de massa por meio de convecção, o que complicaria muito o seu estudo. Nesse caso, para simplificar os cálculos do estudo cinético, considera-se que a reação de hidrólise para a biomassa se aplica às leis que regem uma reação pseudohomogênea, irreversível e de primeira ordem. Estudos experimentais realizados com essa reação confirmaram o seu perfeito ajuste a essas considerações (SAEMAN, 1945, GONZÁLEZ *et al.* 1986, MALONEY; CHAPMAN, 1985, AGUILAR *et al.* 2002, HERRERA *et al.* 2003, RODRÍGUEZ-CHONG *et al.* 2004).



**Esquema 3**

A fim de elucidar a questão do modelo cinético que melhor representa o mecanismo dessa reação, é necessário conhecer a estrutura química da hemicelulose. O modelo cinético dos esquemas 2 e 3, consideram que a hidrólise da hemicelulose ocorre em 2 etapas. As reações rápidas ou mais facilmente hidrolisadas podem ser atribuídas aos grupos ramificados da estrutura da hemicelulose, que estão ligados mais externamente na cadeia principal e conseqüentemente são de mais fácil acesso ao ataque do próton  $H^+$  do ácido. Já a cadeia linear composta por unidades repetitivas de açúcares, principalmente xilose, está disposta mais internamente na molécula, o que a torna mais protegida e conseqüentemente, de difícil acesso ao ataque ácido e por isso faz parte da etapa lenta do processo de hidrólise. Na cinética química a etapa lenta é a etapa determinante no processo.

Em todos os esquemas, a taxa de reação tem sido assumida como reação de primeira ordem com respeito aos reagentes em cada passo da reação.

Segundo Perry; Chilton (1980) e Atkins (1998) a constante de velocidade,  $k$ , para este modelo pode ser determinada tomando-se a média dos valores calculados em diferentes pontos experimentais, usando-se a forma integrada ou a forma diferencial da equação da velocidade.

Assim, considerando a decomposição da hemicelulose uma reação de primeira ordem irreversível, a existência de mistura completa e condições de reação pseudohomogêneas para um reator descontínuo a volume constante, pode-se escrever a equação 2.9 e 2.10:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad (2.9)$$

A volume constante pode-se dizer que:  $\frac{d(\frac{N_i}{V})}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (2.10)$$



sendo que:  $N_i$  = número de moles de um componente  $i$  qualquer,  $V$  = volume do reator,  $C_i$  = concentração de um componente  $i$  qualquer,  $r_i$  = velocidade de reação de um componente  $i$  qualquer e é dada pela variação da sua concentração com o tempo.

A velocidade de formação de xilose pode ser representada pela equação 2.11:

$$r_x = \frac{dC_x}{dt} = kC_x \quad (2.11)$$

ou ainda podemos representar a reação de hidrólise em função da velocidade de desaparecimento da hemicelulose,

$$-r_x = -\frac{dC_x}{dt} = -kC_x$$

Separando e integrando a equação 2.11, obtém-se a equação 2.12:

$$\int_{C_{x0}}^{C_x} \frac{dC_x}{C_x} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_x}{C_{x0}} = kt \quad (2.12)$$

sendo  $C_x$  = concentração de xilose em um tempo qualquer, g/L;  $C_{x0}$  = concentração de xilose inicial, g/L;  $k$  = constante de velocidade da reação,  $\text{min}^{-1}$ , e plotando  $\ln (C_x/C_{x0})$  versus  $t$ , observa-se que a inclinação desta reta é a constante de velocidade de reação,  $k$ , de hidrólise da hemicelulose do resíduo de eucalipto a uma dada temperatura.

## 2.5.2. Conceito da Teoria do Estado Ativado

### 2.5.2.1. Cálculo da energia de ativação

Wilhelmy foi o precursor da moderna cinética química estudando a inversão da sacarose em 1850. Usando um polarímetro, ele acompanhou a reação. A sacarose gira o plano de luz polarizada para a direita. Porém, nesta reação de hidrólise, a rotação girou para a esquerda porque a frutose obtida gira o plano de luz polarizada a esquerda mais fortemente que a glicose gira para a direita (EYRING; EYRING, 1967).

Wilhelmy notou que a concentração de sacarose diminuiu exponencialmente com o tempo. Este resultado pode ser expresso matematicamente pelas equações de 2.1 a 2.4:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (2.1)$$

$$\ln c = k_1 t + \text{constante} \quad (2.2)$$

$$\text{Sendo: } c = c_0 \quad \text{em } t = 0 \quad (2.3)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.4)$$

Sendo que  $c$  representa a concentração de sacarose em um tempo  $t$  e  $k_1$  é a taxa específica ou taxa constante para a reação.

A expressão taxa constante, não se aplica uma vez que  $k$  é de fato uma função da temperatura e pressão. Assim, Wilhelmy foi o primeiro a formular corretamente a lei cinética de uma reação de primeira ordem. É dito que esta reação em solução aquosa é primeira ordem desde que o lado direito da forma diferencial da expressão da taxa tenha a concentração de somente uma espécie elevado a uma unidade.

Em 1889, Arrhenius publicou que as moléculas devem entrar em um estado ativado antes de se tornarem reativas. Ele notou que a influência da temperatura sobre a taxa de hidrólise da sacarose catalisada pelo ácido era muito grande para ser explicado por um aumento em energia cinética de todas as moléculas ou por um aumento na dissociação do catalisador ácido.

Arrhenius também considerou o resultado de Van't Hoff para a dependência da temperatura da constante de concentração de equilíbrio  $K_c$ . A equação de Van't Hoff pode ser escrita na forma da equação 2.5:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (2.5)$$

Sendo  $\Delta E$  = aumento de energia e é igual ao calor de reação em volume constante, e sabendo que para essa reação  $K_c = k_1/k_2$ , pode-se reescrever a 2.5 como a equação 2.6

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (2.6)$$

Van't Hoff sugeriu que a equação acima poderia ser dividida em duas equações:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + A \quad \text{e} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + A$$

Sendo  $\Delta E = E_1 - E_2$  e  $A$  igual a uma constante. Os resultados de ajustes experimentais para a reação acima foi melhor considerando  $A=0$ .

Arrhenius então propôs a equação 2.7:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.7)$$

$$\text{ou } k \propto e^{-E/RT}$$

Esta relação é chamada de equação de Arrhenius.

Arrhenius assumiu que  $E_a$  é uma constante (aproximadamente correto) e integrando a equação acima, obteve a equação 2.8:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{constante} \quad (2.8)$$

$$\text{ou } k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Sendo que  $k$  = constante de velocidade da reação de hidrólise da fração hemicelulósica,  $s^{-1}$ ;  $A$  = fator pré-exponencial ou fator de frequência;  $E_a$  = energia de ativação, J/mol;  $R$  = constante universal dos gases perfeitos, J/mol.K;  $T$  = temperatura absoluta, K.

Essa discussão mostra que a lei de Arrhenius é uma boa aproximação para a verificação de como variam as teorias da colisão e do estado de transição com a temperatura.

A análise dos dados cinéticos para a degradação de polissacarídeos em cada temperatura, conduz a obtenção das constantes de velocidade,  $k$ .

A energia de ativação  $E_a$  da reação de hidrólise da fração hemicelulósica pode ser calculada a partir dos valores das constantes de velocidade em diferentes temperaturas.

Segundo Atkins (1998) o cálculo do parâmetro energia de ativação,  $E_a$ , pode ser feito através da equação de Arrhenius, já citada na equação 2.8, que prevê precisamente o efeito da temperatura sobre a constante de velocidade. Essa equação, na forma logaritmo natural, plotando  $\ln k$  versus  $1/T$ , assume um comportamento retilíneo cuja inclinação fornecerá a energia de ativação ( $E_a/R$ ) envolvida no processo.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. GERAL

Otimizar as condições de hidrólise ácida dos resíduos florestais da madeira de *Eucalyptus grandis* (folhas, galhos, copas e madeiras finas) para obter a máxima extração de xilose da fração hemicelulósica, através de metodologia estatística e estudo cinético da reação de hidrólise ácida.

#### 3.2. ESPECÍFICOS

- Fazer uma triagem das variáveis: tamanho de partícula do resíduo [TR], temperatura [T], tempo de reação [t], umidade do resíduo [U], embebedimento do resíduo no ácido [E], concentração do ácido [CA], tipo do ácido [A] e a relação resíduo / solução ácida [R/A] sobre a hidrólise ácida da hemicelulose do resíduo de eucalipto, avaliar a influência das variáveis selecionadas, construir um modelo empírico que melhor represente essa reação e enfim otimizar esse processo.

- Estudar a cinética da reação de hidrólise ácida da hemicelulose do resíduo de eucalipto, através de isotermas, determinando a constante de velocidade, k e a energia de ativação,  $E_a$  do processo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. COLETA E PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Primeiramente, foi feita uma visita técnica a Companhia Suzano de Papel e Celulose, em Suzano, para conversarmos sobre a possibilidade de conseguirmos os resíduos de eucalipto no campo, “*in natura*”. Os Engenheiros Paulo Groke e Shinitiro Oda foram os intermediários dessa visita na fábrica. Foi escolhido trabalhar com o *Eucalyptus grandis* de 7 anos, porque naquela ocasião era a espécie disponível em maior quantidade. A Figura 4.1 mostra os resíduos de *E. grandis* “*in natura*” dispostos no campo no momento da colheita (A,B, C e D), passando pelo triturador (E) e já triturado (F).

Os resíduos florestais de *E. grandis* (galhos, folhas, cascas, copas e madeiras finas), foram coletados em uma das florestas da Cia. Suzano de Papel e Celulose situada em São Luiz do Paraitinga. Inicialmente esses resíduos foram triturados em um moinho industrial do tipo utilizado em usinas de cana de açúcar, disponível no Departamento de Materiais – DEMAR da FAENQUIL, a fim de uniformizar e homogeneizar a amostra.

Segundo Harris (1965) e Saeman (1945, 1965) a difusão do ácido para o interior dos cavacos e a difusão da solução dos açúcares para o exterior dos cavacos depende do tamanho destes.



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 4.1 – Resíduo florestal de eucalipto “*in natura*” (galhos, cascas, folhas, copas e madeiras finas) na floresta da Cia. Suzano de Papel e Celulose em São Luiz do Paraitinga-SP (A),(B) e (C); recolhidos do campo (D); na mesa do triturador do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR/FAENQUIL (E), moído (F).

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE EUCALIPTOS

Os resíduos de eucalipto, cedidos pela Cia. Suzano de Papel e Celulose, foram moídos (granulometria média de 5 mm), misturados, homogeneizados, quarteados e embalados em sacos de polietileno de 50 kg.

As análises químicas dos resíduos “*in natura*” e da fração celulignina após a hidrólise foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Ferraz *et al.* (2000). Para a realização dessas análises, primeiramente, os resíduos foram moídos a Tyler 20 (0,84 mm) em um moinho de facas, da marca Manesco e Ranieri Ltda, tipo MR 340 e em seguida foi determinado o teor de umidade em balança de determinação de umidade com câmara de Infra-vermelho – OHAUS–MB200 de peso seco rápido.

### 4.2.1. Determinação dos Extrativos - Extração

Os extrativos foram determinados pesando-se triplicatas de aproximadamente 2 g da amostra moída (Tyler 20 ou 0,84 mm) em saquinhos (9cm x 9cm) feitos com papel de filtro comum e colocados para extrair em um aparelho Soxhlet com aproximadamente 600 mL etanol 95%, durante 6 h (por experiência, sabe-se que após 6 horas todo o extrativo foi removido). Em seguida, foram retirados os saquinhos com as amostras do Soxhlet, colocados em placa de petri, e deixados à temperatura ambiente até evaporar o etanol. Essas amostras foram transferidas quantitativamente para pesa filtros antecipadamente secos e previamente tarados. Os pesa filtros e as amostras foram secos em estufa a 105 °C durante 1 h, resfriados em dessecador e pesados, repetindo esse procedimento até massa constante.



A concentração dos extrativos foi calculada pela Equação 4.1.

$$\% \text{ Extrativos} = \{m_{ie} - [(m_{ae} + m_{pf}) - m_{pf}]\} \times 100 / m_{ie} \quad (4.1)$$

sendo  $m_{ie}$  = massa no início da extração,  $m_{ae}$  = massa após extração,  $m_{pf}$  = massa do pesa filtro.

Em seguida, as massas das triplicatas da extração foram misturadas e foi determinada a umidade em balança de peso seco rápido descrito no item 4.2, para cálculo da massa seca da amostra para posterior análise da composição química.

#### 4.2.2. Determinação da Lignina Solúvel e Insolúvel

Após a extração as amostras foram preparadas, pesando-se triplicatas de aproximadamente 0,3 g da amostra em tubos de ensaio. Os tubos foram colocados em banho-maria a 30 °C e foi adicionado 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%, agitando esporadicamente com bastão de vidro, durante 1 h. Após este tempo, interrompeu-se a reação com 79 mL de H<sub>2</sub>O destilada, transferindo para Erlenmeyer de 250 mL. A amostra foi transferida para autoclave a 125 °C por 1h para total hidrólise dos oligômeros formados. Após 1h, os Erlenmeyer foram retirados, resfriados e filtrados à vácuo, em cadinho de vidro de placa sinterizada nr. 3.

Os sólidos foram secos até peso constante em 105 °C e foi determinado a lignina insolúvel. O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água destilada. Retirou-se uma alíquota de aproximadamente 10 mL para análise da lignina solúvel e o restante foi congelado em

frascos de vidro para posterior análise de açúcares, ácido acético e produtos de degradação (furfural e hidroximetilfurfural). A concentração de lignina solúvel no filtrado foi determinada a um espectro de 205 nm de absorbância, ABS e  $105 \text{ L g}^{-1}\text{cm}^{-1}$  de absorvidade,  $\epsilon$ , (FERRAZ *et al.*, 2000). O filtrado (hidrolisado) foi armazenado para análises posteriores de açúcares.

A concentração da lignina solúvel foi calculada pela Equação 4.2.

$$C_{\text{lig}} = \text{ABS}_{205} / \epsilon_{\text{lig}} \quad (4.2)$$

Sendo que  $C_{\text{lig}}$  = concentração da lignina, g/L,  $\text{ABS}_{205}$  = Absorbância do hidrolisado contendo a lignina, em 205nm e  $\epsilon_{\text{lig}}$  = absorvidade para lignina a 205 nm ( $105 \text{ Lg}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

### 4.2.3. Determinação de Carboidratos e Ácidos Orgânicos

Os teores de celobiose, glicose, xilose, arabinose e ácido acético presentes no filtrado da hidrólise com ácido sulfúrico a 72% do material lignocelulósico (item 4.2.2) foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Uma pequena alíquota de aproximadamente 2 mL da solução foi eluída em um cartucho de extração Sep Pak C18 (Waters), para a remoção de compostos aromáticos, e injetadas (20 $\mu$ L) em uma coluna Aminex HPX 87 H (300 x 7,8 mm, BIO-RAD), utilizando como fase móvel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,005 mol.L<sup>-1</sup> e um fluxo de 0,6 L.min<sup>-1</sup> a 45 °C. Os compostos separados na fase estacionária foram monitorados com um detector de índice de refração (RI) SHIMADZU R10-6A. As concentrações de cada componente separado, foram obtidas pela correlação entre as áreas dos cromatogramas e as curvas padrão, previamente determinadas por padrões externos para cada componente.

As massas de celobiose e glicose foram convertidas em celulose, as massas de xilose e arabinose foram convertidas para hemiceluloses e as massas de ácido acético convertida em grupos acetila. Para essa conversão as massas foram divididas pelas massas iniciais e multiplicadas pelos fatores de conversão determinados de acordo com o trabalho de Rocha (2000). Os fatores de conversão de glicose e celobiose para celulose são 0,90 e 0,95, respectivamente. Da mesma maneira, xilose e arabinose foram convertidas a hemiceluloses empregando-se o fator de 0,88. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetila é 0,72.

#### 4.2.4. Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas nos resíduos de eucalipto, pesou-se em balança analítica, aproximadamente  $1,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$  do material (resíduos de eucalipto 0,84 mm / Tyler 20), com teor de umidade conhecido, em três cadinhos de porcelana previamente tarados. Em seguida, foram inicialmente calcinados em uma mufla a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  até a total digestão do material e em seguida, a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. Após a calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador e a massa de cinzas determinada. O teor de cinzas foi calculado pela equação 4.3.

$$\% R_c = (m_c / m_{mp}) \times 100 \quad (4.3)$$

sendo que:  $\% R_c$  = porcentagem em massa de cinzas,  $m_c$  = massa (g) de cinzas (massa do cadinho com cinzas menos massa do cadinho vazio),  $m_{mp}$  = massa (g) de amostra seca (adaptação da Norma – ASTM, 1966).

### 4.3. EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA EM REATOR - ESTUDO DA CONDIÇÃO ÓTIMA

Os experimentos de hidrólises ácidas foram conduzidos em batelada em quatro reatores de tubo cilíndrico de aço inox de 1,4 L, com 55 cm de comprimento e 6,8 cm de diâmetro cada (Figura 4.2b), acoplados em um reator de aço inox de 40 L encamisado com lã de vidro e seu sistema de aquecimento (Figura 4.2a). Os reatores de tubo cilíndrico durante a hidrólise ficam emergidos em água depositada no reator maior. Este conjunto: reator de 40 L e os quatro reatores de 1,4 L, funciona com aquecimento elétrico de um termopar e a pressão pode ser lida em um manômetro. É possível abrir o reator de 40 L dos dois lados para propósitos de carregamento/descarregamento e limpeza. O reator gira em torno do seu próprio eixo facilitando a mistura do material lignocelulósico (resíduo de eucalipto) e o catalisador (solução ácida), promovendo assim a reação.

O reator foi carregado com 150 g de resíduo e as condições de hidrólise foram de acordo com a matriz de planejamento  $2^{8-4}$  (Tabela 4.1).

As variáveis estudadas foram: tamanho de partícula do resíduo [TR], temperatura [T], tempo de reação [t], umidade do resíduo [U], embebição do resíduo na solução ácida [E], concentração do ácido [C], tipo do ácido [A] e a relação resíduo/solução ácida [R/A]. Os níveis mínimos (-1) e máximos (+1) das variáveis estudadas estão apresentados na Tabela 4.2.



**(a)**



**(b)**

Figura 4.2 - (a) Reator de Hidrólise 40 L, (b) vista de cima dos quatros reatores de 1,4 L (acoplados no reator de 40 L) utilizados nos ensaios de hidrólise ácida.

Após o tempo de reação determinado para cada hidrólise (estabelecido pelo planejamento  $2^{8-4}$ ), o aquecimento do reator foi desligado e foi deixado esfriar naturalmente até 50 °C, (leva um tempo de aproximadamente 17-18 h para resfriar). Após o resfriamento do reator, a fração líquida (hidrolisado hemicelulósico) foi descarregada de cada tubo de 1,4 L e este hidrolisado foi então analisado no CLAE para determinação dos açúcares, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural e a fração sólida foi desprezada.

Os rendimentos de açúcares (Y) e a % de extração de xilose ( $\eta$ ) da fração hemicelulósica foram calculados segundo a equação 4.4 e 4.5. respectivamente.

$$Y = 100 \cdot \frac{c \cdot V}{M} \quad (4.4)$$

sendo Y = rendimento de xilose (g xilose / g matéria seca), c = concentração do componente (xilose) na fase líquida obtida por CLAE (g/L), V = volume utilizado para a hidrólise (solução ácida) (L), M = é a quantidade de resíduo utilizada na hidrólise descontando a umidade (massa seca utilizada na hidrólise) (g).

Para determinar a extração de xilose ( $\eta$ ) da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, utilizou-se a equação 4.5.

$$\eta = \frac{Y \cdot 100}{m} \quad (4.5)$$

sendo Y = rendimento de açúcar (xilose); m = quantidade de xilose contida na fração hemicelulósica do resíduo (g).

Na fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto “*in natura*” foi determinado 14,64 g de xilose e substituindo esse valor na equação 4.5, pode-se escrever a equação 4.6:

$$\eta = \frac{Y \cdot 100}{14,64} \quad (4.6)$$

Neureiter *et al.* (2002) também utilizou essa forma de cálculo para homogeneizar e tratar seus resultados de hidrólise ácida com bagaço de cana. De acordo com esses autores, os parâmetros rendimento de açúcar (Y) e extração de xilose ( $\eta$ ) são mais precisos para a comparação de diferentes experimentos de hidrólise ácida com variação de volume. No presente trabalho, o volume variou porque houve variação da relação sólido/líquido na hidrólise.

#### 4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os planejamentos fatoriais têm sido amplamente utilizados para a otimização de vários tipos de processos devido à possibilidade de investigar simultaneamente diversas variáveis com um número reduzido de experimentos, economizando tempo e reagentes no laboratório de pesquisa. Permitem, também, verificar os efeitos individuais dos fatores e suas interações.

Segundo Barros Neto *et al.* (2001) a evolução de um estudo empírico se dá conforme esquema abaixo. O conhecimento do sistema estudado aumenta à medida que percorremos o caminho de cima para baixo.

Esquema segundo Barros Neto *et al.* (2001):

<b>Objetivo:</b>	<b>Técnica:</b>
1)Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
2)Avaliação da influência de variáveis	Planejamento fatoriais completos
3)Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
4)Otimização	RSM

Para a avaliação da influência do tamanho de partícula do resíduo [TR], temperatura [T], tempo de reação [t], umidade do resíduo [U], embebedimento do resíduo na solução ácida [E], concentração do ácido [CA], tipo de ácido [A] e a relação resíduo / solução ácida [R/A] sobre a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto após a hidrólise ácida, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário  $2^{8-4}$  (BARROS NETO *et al.*, 2001), conforme matriz





Tabela 4.2 - Fatores e níveis que serão avaliados no planejamento fatorial fracionário  $2^{8-4}$ .

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
Tamanho do resíduo, [TR]	5 mm	> 5 mm
Temperatura, [T]	120 °C	160 °C
Tempo, [t]	20 min	40 min
Umidade, [U]	2%	14,7%
Embebimento, [E]	0	24 h
Concentração do ácido, [C]	0,10 %	0,50 %
Tipo de ácido, [A]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Relação resíduo/solução ácida, [R/A]	1/3	1/6

A análise estatística dos resultados obtidos foi efetuada pelo programa STATGRAPHICS plus para Windows versão 2.1. Mais informações sobre o referido programa pode obtê-las no web site: <http://www.statgraphics.com> e para obter conhecimento sobre as técnicas estatísticas empregadas neste trabalho, como planejamento fatorial fracionário ou completo e metodologia de superfície de resposta, pode conseguir gratuitamente na página do Instituto de Química da UNICAMP ([www.iqm.unicamp.br](http://www.iqm.unicamp.br)), a partir do link *chemkeys*.

A significância dos fatores experimentais foi testada pelo teste t de *Student* considerando o nível de significância de 5 e de 10%. Este teste foi utilizado para elucidar a significância dos fatores. Se o valor de t calculado  $t_{(calc)}$  for superior ao t tabelado  $t_{(1 - \alpha, v)}$  para um nível de significância  $\alpha$  e  $v$  graus de liberdade, então o parâmetro contribui significativamente para a resposta.

Os resultados foram expressos em tabelas de estimativas de efeitos, erros-padrão teste t de *Student* e ainda em tabelas de Análise de Variância – ANOVA com colunas de fonte de variação (CV), graus de liberdade (GL), soma de quadrados (SQ), quadrado médio (QM) e nível de significância (p).

A superfície de resposta foi plotada utilizando-se o programa STATISTICA versão 5.0. A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais. Essa técnica é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Após a seleção dos parâmetros significativos para o processo de otimização da extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , ortogonal e com cinco ensaios no ponto central, conforme matriz apresentada na Tabela 4.3. Os níveis das variáveis utilizados nos ensaios são também apresentados na mesma tabela. As variáveis foram codificadas de acordo com a equação 4.7:

$$V_c' = \frac{(V_R - \sum \frac{(V_s - V_i)}{2})}{\frac{\Delta(V_s - V_i)}{2}} \quad (4.7)$$

sendo  $V_c'$  é o valor codificado da variável independente,  $V_R$  é o valor real correspondente ao valor codificado da variável independente  $V_c'$ ,  $\sum(V_s - V_i)$  é a soma do valor real do nível superior e o valor real do nível inferior da variável independente,  $\Delta(V_s - V_i)$  é a diferença entre o valor real do nível superior e o valor real do nível inferior da variável independente.

Tabela 4.3 - Matriz de Planejamento  $2^3$  completo, ortogonal e com cinco ensaios no ponto central, com as variáveis codificadas e originais.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Originais		
	T	CA	R/A	T(°C)	CA(%)	R/A
1	-1	-1	-1	150	0,25	1 / 4
2	+1	-1	-1	170	0,25	1 / 4
3	-1	+1	-1	150	0,75	1 / 4
4	+1	+1	-1	170	0,75	1 / 4
5	-1	-1	+1	150	0,25	1 / 8
6	+1	-1	+1	170	0,25	1 / 8
7	-1	+1	+1	150	0,75	1 / 8
8	+1	+1	+1	170	0,75	1 / 8
9	0	0	0	160	0,50	1 / 6
10	0	0	0	160	0,50	1 / 6
11	0	0	0	160	0,50	1 / 6
12	0	0	0	160	0,50	1 / 6
13	0	0	0	160	0,50	1 / 6
14	-1,29	0	0	147	0,50	1 / 6
15	+1,29	0	0	173	0,50	1 / 6
16	0	-1,29	0	160	0,18	1 / 6
17	0	+1,29	0	160	0,82	1 / 6
18	0	0	-1,29	160	0,50	1 / 3,4
19	0	0	+1,29	160	0,50	1 / 8,6

Foi selecionado um planejamento ortogonal, uma vez que esse planejamento é mais abrangente que o de face centrada, sendo mais eficiente na procura de uma maximização para a resposta, extração de xilose. O planejamento rotacional não pôde ser utilizado devido a limitação física quanto a variável temperatura (valor de temperatura previsto para esse modelo degradava a xilose em furfural e em outros compostos de decomposição).

Os resultados foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem, expresso pela equação 4.8:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (4.8)$$

sendo  $Y$  = representa a variável resposta (extração de xilose da fração hemicelulósica),  $b_0$  = o coeficiente de intercessão,  $b_1$  e  $b_2$  = os coeficientes lineares,  $b_{11}$  e  $b_{22}$  = os coeficientes quadráticos,  $X_1$  e  $X_2$  = representam as variáveis estudadas

A qualidade do ajuste da equação polinomial do modelo foi expressa pelo coeficiente de determinação,  $R^2$ .

## 4.5. ENSAIOS DA CINÉTICA DA HIDRÓLISE DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA NOS ÊMBOS

### 4.5.1. Procedimento das hidrólises ácidas

Para o estudo da cinética da reação de hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto catalisada pelo ácido sulfúrico foram construídas quatro isotermas nas temperaturas de 130, 140, 150 e 160 °C. A relação resíduo/solução ácida foi de 1/9 e a concentração do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 98% pureza foi de 0,65% (parâmetros determinados no estudo da máxima extração de xilose realizada no reator de 1,4 L).

A umidade do resíduo foi novamente determinada em balança de peso seco rápido e foi encontrado um valor de 12%.

Para os ensaios da reação de hidrólise foi utilizado êmbolos (tubo cilíndrico de aço inox de 200 mL de capacidade com tampa de rosca também de aço inox), um banho de silicone com aquecimento elétrico, onde permaneciam os êmbolos imersos durante a reação, um termopar para o controle da temperatura e um banho de gelo para interromper a reação. Foi pesado 15 g do resíduo em balança analítica Mettler diretamente nesses êmbolos e a quantidade de solução ácida foi determinada sobre essa massa descontando a umidade, portanto as hidrólises foram realizadas a volume constante, uma vez que não variou a relação sólido/líquido da solução ácida.

#### **4.5.2. Análise da fração líquida (hidrolisado hemicelulósico) e fração sólida (celulignina)**

Após os ensaios de hidrólise ácida realizados nos êmbolos, foram analisados os açúcares, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural na fração líquida, chamada como hidrolisado hemicelulósico, em cada ensaio, correspondendo aos tempos de reação de 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 min nas temperaturas de 130, 140, 150 e 160 °C (Figura 4.3).

As concentrações de açúcares e ácido acético foram determinadas em CLAE, utilizando-se uma coluna BIO-RAD Aminex HPX-87H (300x7,8 mm), detector de índice de refração RID-6A, eluente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 N, fluxo 0,6 mL/min, 45°C e volume da amostra injetada de 20µL. O eluente, antes de ser utilizado, foi filtrado a vácuo em membrana HAWP 0,45µm (MILLIPORE) e degaseificado em banho de ultrassom (Microsonic SX-50) por 15 min. Após a diluição das amostras, essas foram filtradas em filtro Sep Pak C18 (MILLIPORE).

As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram também determinadas por CLAE, utilizando-se uma coluna Hewlett-Packard RP 18 (200 mm), detector de ultra-violeta SPD-10A UV-VIS, eluente: acetonitrila/água (1:8) com 1% de ácido acético, fluxo 0,8 mL/min, 25°C e volume da amostra injetada de 20µL. O eluente, antes de ser utilizado, foi filtrado a vácuo em membrana HAWP 0,45µm (MILLIPORE) e degaseificado em banho de ultrassom (Microsonic SX-50) por 15 min. Após a diluição das amostras, essas foram filtradas em membrana Minisart 0,22µm (SARTORIUS).

A fração sólida, conhecida como celulignina, só foi analisada nas amostras que tiveram os melhores resultados de extração de xilose, correspondendo a 130 °C após 100 min, 140 °C após 100 min, 150 °C após 100 min e a 160 °C após 70 min. A caracterização química dessas amostras foi realizada conforme item 4.2.

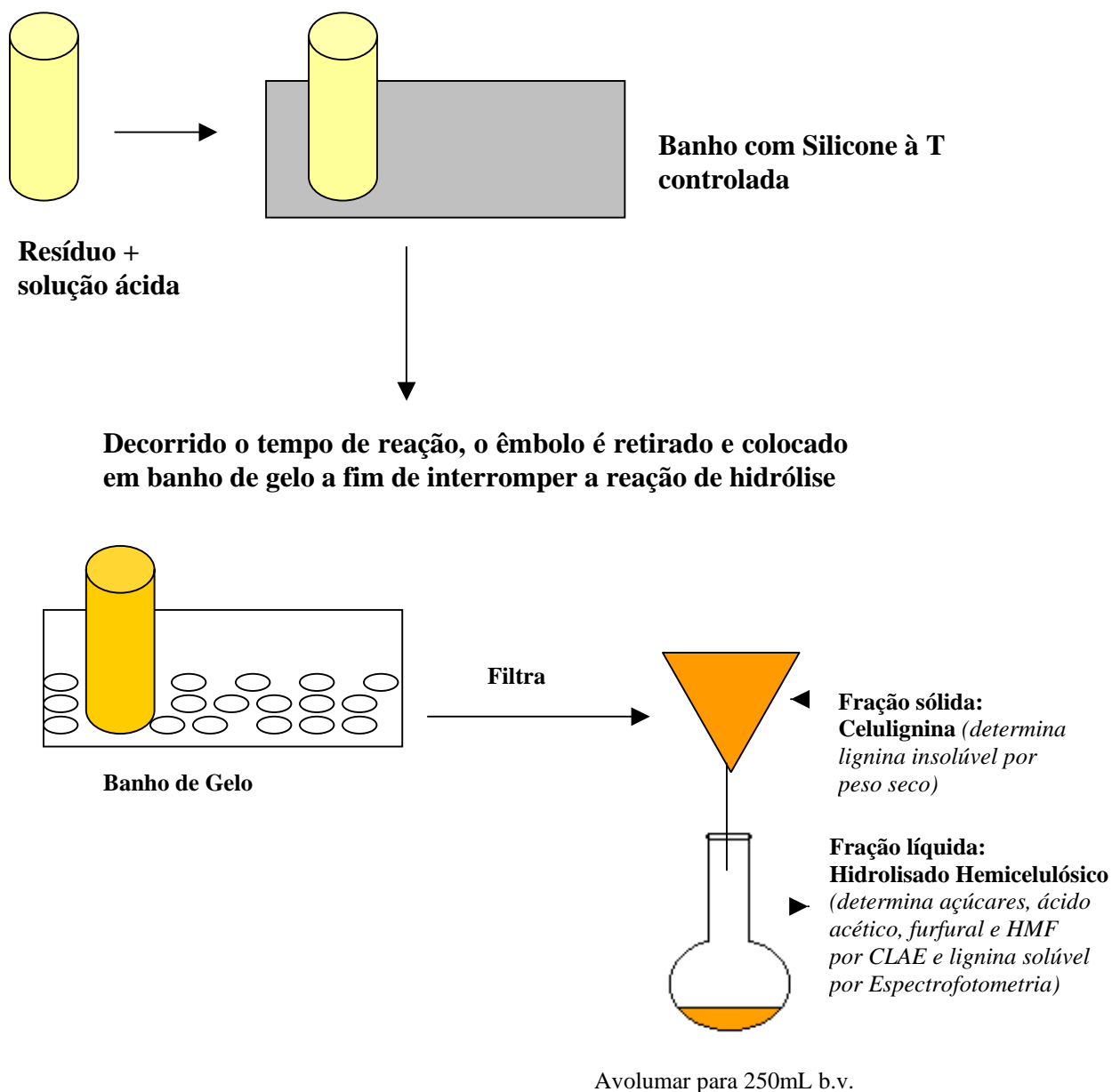


Figura 4.3 – Esquema da metodologia utilizada para a determinação da cinética da hidrólise ácida da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em êmbolos de 200 mL.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO FLORESTAL DE *EUCALYPTUS GRANDIS*

Os materiais lignocelulósicos compreendem de três principais grupos celulose, hemicelulose e lignina (Tabela 5.1). No entanto, a composição exata não é conhecida, pois varia de fonte para fonte em termos dos constituintes químicos e suas proporções relativas (KUHAD, 1993).

Nas condições utilizadas para a determinação da composição química do resíduo de eucalipto “*in natura*” (item 4.2), foi encontrada,  $40,2 \pm 0,6$  % celulose,  $15,7 \pm 1,7$  % hemicelulose,  $23,4 \pm 1,2$  % lignina insolúvel,  $3,5 \pm 0,2$  % lignina solúvel,  $26,9 \pm 1,0$  % lignina total,  $2,4 \pm 1,0$  % grupos acetila e  $1,4 \pm 0,1$  % de cinzas. Essa composição é semelhante à obtida em outros trabalhos utilizando diferentes biomassas:

A Tabela 5.1 apresenta a composição química de algumas fontes de biomassa vegetal comparada com o resíduo florestal de eucalipto utilizado neste trabalho.

Tabela 5.1 - Composição química de algumas fontes de biomassa vegetal comparada com o resíduo de eucalipto utilizado neste trabalho.

Composição	% / 100g matéria seca						
	Resíduo <i>E. grandis</i>	Cavaco <i>E. grandis</i>	Cavaco <i>E. grandis</i>	Palha de trigo	Palha de sorgo	Casca de amêndoa	Bagaço de cana
Celulose	40,2±0,6	43,4	44,0±1,0	46,4	35,1	28,0	47,1±1,5
Hemicelulose	15,7±1,7	10,6	12,4±0,4	31,0	24,0	30,2	26,9±0,5
Lignina insolúvel	23,4±1,2	–	24,8±0,2	–	–	–	20,6±0,4
Lignina solúvel	3,5±0,2	–	0,8±0,5	–	–	–	1,6±0,1
Lignina total	26,9±1,0	28,0	–	18,3	25,4	28,3	22,2±
Grupos acetila	2,4±0,1	–	2,4±2,7	–	–	–	1,9±0,1
Cinzas	1,4±0,1	0,5	–	7,2	–	0,6	1,0±0,1
Total	86,6±2,6	82,5	84,4±	95,8	84,5	87,1	99,2±0,7
Referências	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

(1) presente trabalho; (2) cavacos de eucalipto: Almeida e Silva *et al.*, 1996; (3) cavacos de eucalipto: Mendonça, 1997; (4) palha de trigo: Nigam, 2001; (5) palha de sorgo: Téllez-Luis *et al.*, 2002; (6) casca de amêndoa: Martinez *et al.*, 1995; (7) bagaço de cana: Rocha, 2000 .

Na Tabela 5.1 observa-se que o teor de celulose encontrado no resíduo de eucalipto (1) foi menor que os encontrados para os cavacos de eucalipto (2,3), palha de trigo (4) e bagaço de cana (7). Provavelmente este comportamento seja devido a elevadas quantidades de ramos, folhagem e cascas remanescente no resíduo, resultando em menor concentração de celulose e alta concentração de hemicelulose comparando com cavacos da mesma madeira. Nos resíduos agroindustriais, tanto o teor de celulose quanto a hemicelulose diferem dos resultados da madeira, principalmente devido à sua própria composição morfológica. O teor de lignina solúvel foi maior quando comparado com os cavacos (3), confirmando a hipótese de que os resíduos contenham maior quantidade de compostos fenólicos (a maioria deles são os taninos, compostos fenólicos provenientes principalmente da casca da madeira). Os compostos inorgânicos na sua maioria estão presente nas cinzas. O teor de cinzas é maior no resíduo que nos cavacos de eucalipto, e isto pode ser atribuído à presença de cascas, madeiras finas, ramos e folhagens e principalmente por terem sido coletados do solo. O resíduo de eucalipto é muito mais heterogêneo que os cavacos.

Uma vez que a fração de interesse é a hemicelulose, observa-se que os teores desta fração encontrados para o resíduo estudado é aproximadamente 27% maior que a média dos cavacos de eucalipto e são menores em 98%, 53%, 93% e 72% do que a palha de trigo, palha de sorgo, casca de amêndoa e bagaço de cana, respectivamente (Tabela 5.1). De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o resíduo florestal de eucalipto é uma fonte lignocelulósica alternativa para a obtenção de hidrolisados hemicelulósicos ricos em açúcares fermentescíveis, apresentando grande potencial de aplicação. As demais frações, celulose e lignina, serão futuramente utilizadas para estudos de modificação química e biológica e também para o uso como combustível.

## 5.2. EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA – ESTUDO DA CONDIÇÃO ÓTIMA EM REATOR DE 1,4 L

Conforme descrito no item 4.3 em Materiais e Métodos, para o estudo da condição ótima da hidrólise ácida do resíduo de eucalipto foram analisados a influência de oito parâmetros: TR: tamanho da partícula do resíduo, T: temperatura, t: tempo de reação, U: umidade do resíduo, E: embebedimento do resíduo na solução ácida, CA: concentração do ácido, A: tipo de ácido e R/A: relação resíduo/solução ácida.

Na tabela 5.2 estão apresentados os resultados de açúcares, ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto obtidos nos ensaios das hidrólises ácidas a partir do planejamento fatorial  $2^{8-4}$ . Os valores de extração de xilose (%) foram utilizados como resposta para o cálculo dos efeitos dos diferentes parâmetros na análise estatística.

Tabela 5.2 – Esquema do planejamento fatorial fracionário 2<sup>8-4</sup> considerando as unidades dos fatores naturais, os resultados dos açúcares, ácido acético, hidroximetilfurfural, furfural e a xilose extraída da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto.

Ensaio	TR (mm)	T (°C)	t (min)	U (%)	E (h)	CA (%)	A	R/A	Glicose (g/L)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Ácido Acético (g/L)	HMF (g/L)	Furfural (g/L)	Extração de xilose (%)
1	5	120	20	2,0	0	0,10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/3	0,044	0,265	0,018	0,412	0,007	0,003	0,54
2	>5	120	20	2,0	0	0,50	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/6	0,030	0,290	0,192	0,415	0,008	0,003	1,19
3	5	160	20	2,0	24	0,10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/6	0,043	1,838	0,936	2,103	0,066	0,084	7,53
4	>5	160	20	2,0	24	0,50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/3	0,676	15,740	1,300	7,560	0,355	1,562	32,24
5	5	120	40	2,0	24	0,50	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/3	0,049	0,437	0,300	0,646	0,014	0,008	0,89
6	>5	120	40	2,0	24	0,10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/6	0,042	0,318	0,047	0,312	0,010	0,006	1,30
7	5	160	40	2,0	0	0,50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/6	1,642	19,280	1,509	6,058	0,202	1,515	78,96
8	>5	160	40	2,0	0	0,10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/3	0,166	1,925	1,341	2,956	0,073	0,287	3,94
9	5	120	20	14,7	24	0,50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/6	0,038	0,927	1,584	1,313	0,006	0,005	3,31
10	>5	120	20	14,7	24	0,10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/3	0,055	0,358	0,017	0,462	0,004	0,002	0,73
11	5	160	20	14,7	0	0,50	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/3	0,078	5,827	1,530	5,236	0,230	0,837	11,94
12	>5	160	20	14,7	0	0,10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/6	0,051	2,255	1,124	2,145	0,055	0,366	9,24
13	5	120	40	14,7	0	0,10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/6	0,036	0,252	0,016	0,275	0,005	0,002	1,03
14	>5	120	40	14,7	0	0,50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/3	0,048	0,854	2,478	0,925	0,011	0,009	1,75
15	5	160	40	14,7	24	0,10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/3	0,049	2,715	1,600	3,401	0,099	0,414	5,56
16	>5	160	40	14,7	24	0,50	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/6	0,003	7,131	1,425	3,717	0,158	0,699	29,22

TR: tamanho da partícula do resíduo, T: temperatura, t: tempo de reação, U: umidade do resíduo, E: embebedimento do resíduo na solução ácida, CA: concentração do ácido, A: tipo de ácido e R/A: relação resíduo/solução ácida.

Analisando a referida tabela, nota-se que no ensaio 7 a xilose é o monossacarídeo predominante no hidrolisado hemicelulósico do resíduo de eucalipto, apresentando 78,96% de extração de xilose. Para verificar os efeitos das variáveis sobre a resposta foram analisados os resultados de extração de xilose obtidos a partir do planejamento fatorial fracionário  $2^{8-4}$  (tabela 5.2). A significância dos coeficientes de regressão foi testado pelo teste t de *Student* utilizando o programa STATGRAPHICS plus versão 2.1. Foram eliminadas as variáveis não significativas A: Tamanho do resíduo, E: embebimento, e as interações: AB+CG+DH+EF, AF+BE+CD+GH. Esse comportamento é melhor esclarecido pelo gráfico de probabilidade normal para a extração de xilose representado pela figura 5.1.

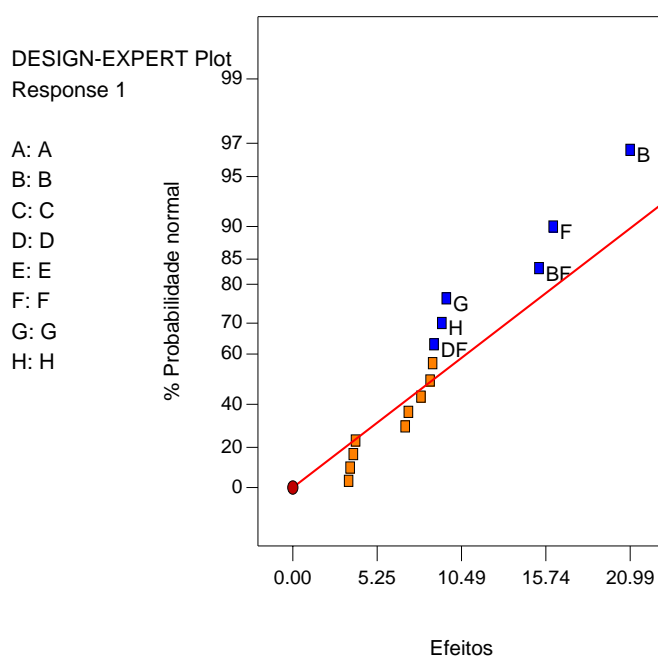


Figura 5.1 – Gráfico de probabilidade normal para a extração de xilose (%) da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto. Sendo as variáveis estudadas A: tamanho de partícula do resíduo, B: temperatura, C: tempo, D: umidade, E: embebimento do resíduo na solução ácida, F: concentração do ácido, G: tipo do ácido e H: relação resíduo / solução ácida.

Esse gráfico de probabilidade normal é uma técnica alternativa para se distinguir o que realmente é efeito do que é apenas ruído nos resultados de um planejamento (BARROS NETO *et al.*, 2001). Se a população tiver uma distribuição normal, então os efeitos insignificantes estão numa reta cuja interseção com a probabilidade acumulada de 50% ocorre praticamente sobre o ponto zero do eixo das abscissas. Os valores afastados da reta devem ser considerados, sendo tanto mais significativos quanto mais afastados estiverem da região central, seja para a esquerda, seja para a direita (BARROS NETO *et al.*, 2001). Desse modo, de acordo com a figura 5.1, são significativas as variáveis B, F, G e H como efeito principal, e as interações BF e DF como efeito de 2ª ordem, o que torna o fator D significativo. As variáveis significativas aparecem acima de 50% de probabilidade normal na curva e as demais variáveis, abaixo da curva, são consideradas não significativas e portanto foram eliminadas.

Em seguida, uma nova análise estatística foi feita com as variáveis significativas e os resultados referentes às estimativas dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* estão apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a extração de xilose da fração hemicelulósica dos resíduos de eucalipto, obtida nos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial fracionário  $2^{8-4}$  proposto.

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	t calc
Média	11,836	±1,842	6,426
B:temperatura	20,986	±3,684	5,696 *
C:tempo	6,991	±3,684	1,898
D:umidade	-7,976	±3,684	2,165 **
F:concentração ácido	16,204	±3,684	4,398 *
G:tipo de ácido	-9,554	±3,684	2,593 **
H:relação resíduo / solução ácida	9,274	±3,684	2,517 **
AC+BG+DF+EH	-8,789	±3,684	2,386 **
AD+BH+CF+EG	8,544	±3,684	2,319 **
AE+BF+CH+DG	15,319	±3,684	4,158 *
AG+BC+DE+FH	7,191	±3,684	1,952
AH+BD+CE+FG	-8,701	±3,684	2,362 **

t<sub>tab</sub> = 2,776; \* 95% IC

t<sub>tab</sub> = 2,132; \*\* 90% IC

Analisando a referida tabela, o teste t de *Student* foi utilizado para comparação e atribuição do nível de significância dos efeitos. Pela estimativa dos efeitos nota-se que a temperatura (fator B) e a concentração do ácido (fator F) foram significativos no nível de 95% IC para a resposta extração de xilose. O tipo de ácido (fator G), a umidade (fator D) e relação resíduo / solução ácida (fator H) foram significativos no nível de 90% IC. O tipo de ácido, como é um parâmetro qualitativo, foi fixado conforme a estimativa de efeito negativo (- 9,554), correspondendo ao ácido sulfúrico. Ainda analisando a tabela 5.3, verifica-se que a temperatura exerceu maior efeito sobre a extração de xilose (20,986), seguida pela concentração do ácido (16,204) e relação resíduo/solução ácida (9,274). Nota-se que a umidade apresentou um efeito negativo na resposta (-7,976) e por isso foi fixado o uso do resíduo sem prévia secagem.



O tempo mostrou-se um parâmetro não significativo, e portanto escolhemos o menor tempo 20 min. A não significância do tempo foi atribuído ao tipo de reator empregado. O reator não pode ser resfriado imediatamente após o tempo de reação estabelecido pelo planejamento por ser revestido com lã de vidro e sistema de aquecimento. Por isso, o tempo de reação acaba somado ao tempo de aquecimento e resfriamento, que é longo (3 h e 12 h respectivamente), em relação ao tempo de reação considerado (20 min e 40 min). O efeito da variável tempo não foi analisado e o tempo tornou-se constante para este reator em estudo. Assim, as variáveis significativas foram a temperatura, a umidade, a concentração do ácido e a relação resíduo/solução ácida.

Neureiter *et al.* (2002), estudando a hidrólise ácida diluída de bagaço de cana, encontraram como parâmetros significativos a concentração do ácido, a temperatura e o tempo. Pessoa Jr. *et al.* (1997), estudando também a hidrólise ácida de hemicelulose a partir de bagaço de cana como função da temperatura, tempo de reação e concentração do ácido sulfúrico, encontraram como melhor extração de xilose 83,3% em 140 °C por 20 minutos com 100 mg ac/g dm (relação ácido / matéria seca de bagaço).

Em seguida, foi feito uma nova análise estatística para um planejamento fatorial  $2^4$  completo (tabela 5.4) considerando como variáveis significativas a temperatura, a umidade, a concentração do ácido e a relação resíduo/solução ácida.

Tabela 5.4 – Matriz de planejamento fatorial  $2^4$  completo e os resultados de extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto.

Ensaio	T (°C)	U (%)	CA (%)	R/A	Extração xilose (%)
1	120	2,0	0,10	1 / 3	0,54
2	160	2,0	0,10	1 / 3	3,28
3	120	14,7	0,10	1 / 3	0,72
4	160	14,7	0,10	1 / 3	5,56
5	120	2,0	0,50	1 / 3	1,06
6	160	2,0	0,50	1 / 3	32,24
7	120	14,7	0,50	1 / 3	1,75
8	160	14,7	0,50	1 / 3	17,87
9	120	2,0	0,10	1 / 6	1,30
10	160	2,0	0,10	1 / 6	5,49
11	120	14,7	0,10	1 / 6	0,12
12	160	14,7	0,10	1 / 6	9,24
13	120	2,0	0,50	1 / 6	0,63
14	160	2,0	0,50	1 / 6	78,96
15	120	14,7	0,50	1 / 6	3,31
16	160	14,7	0,50	1 / 6	59,67

Analisando os resultados de extração de xilose da referida tabela, verifica-se que a temperatura de 120 °C não foi suficiente para a remoção da fração hemicelulósica. Os melhores resultados foram obtidos a 160°C, com uma concentração de ácido de 0,50% e uma relação resíduo/solução ácida de 1/6.

Os resultados referentes as estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a resposta extração de xilose encontram-se na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a extração de xilose (%).

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	t <sub>calc</sub>
Média	13,859	±2,612	5,306
A:temperatura	25,360	±5,223	4,855 *
B:umidade	-3,158	±5,223	0,605
C: concentração ácido	21,155	±5,223	4,050 *
D: relação resíduo/solução ácida	11,963	±5,223	2,290 **
AB	-3,750	±5,223	0,718
AC	20,138	±5,223	3,856 *
AD	11,640	±5,223	2,229 **
BC	-4,415	±5,223	0,845
BD	-0,353	±5,223	0,068
CD	10,450	±5,223	2,001

GL = 5

t<sub>tab</sub> = 2,571, \* 95% IC

t<sub>tab</sub> = 2,015, \*\* 90% IC

No que se refere às estimativas dos efeitos principais, observa-se que as variáveis significativas em 95% IC foram a temperatura e a concentração do ácido. O efeito da interação temperatura x concentração do ácido também é significativo no mesmo nível de probabilidade ( $p < 0,5$ ). O fator relação resíduo/solução ácida e a interação da temperatura x a relação resíduo/solução ácida são significativos ao nível de 90% IC. A variável umidade não apresentou como significativa. Portanto, foram significativas as variáveis temperatura, concentração do ácido e relação resíduo/solução ácida para a extração de xilose.

Em seguida, foi realizada uma análise estatística de uma matriz de planejamento  $2^3$  com repetição e duplicata no ponto central (tabela 5.6).

Tabela 5.6 – Matriz de planejamento fatorial  $2^3$  com repetição e duplicata no ponto central e os resultados de extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto.

Ensaio	T (°C)	CA (%)	R/A	Extração xilose (%)
1	120	0,10	1 / 3	0,54
2	160	0,10	1 / 3	3,28
3	120	0,50	1 / 3	1,06
4	160	0,50	1 / 3	32,24
5	120	0,10	1 / 6	1,30
6	160	0,10	1 / 6	5,49
7	120	0,50	1 / 6	0,63
8	160	0,50	1 / 6	78,96
9	140	0,30	1 / 4,5	2,15
10	120	0,10	1 / 3	0,72
11	160	0,10	1 / 3	5,56
12	120	0,50	1 / 3	1,75
13	160	0,50	1 / 3	17,87
14	120	0,10	1 / 6	0,12
15	160	0,10	1 / 6	9,24
16	120	0,50	1 / 6	3,31
17	160	0,50	1 / 6	59,67
18	140	0,30	1 / 4,5	1,90

A matriz de planejamento fatorial  $2^3$  citada acima, é composta pelos resultados dos ensaios do planejamento  $2^{8-4}$  acrescida dos resultados dos ensaios no ponto central.

Os resultados referentes às estimativas dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a resposta extração de xilose estão apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a resposta extração de xilose (%) para os ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$  com repetição no ponto central.

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	t <sub>calc</sub>
Média	12,54	±2,277	5,509
A:temperatura	25,36	±4,830	5,251 *
B:concentração ácida	21,16	±4,830	4,380 *
C:resíduo/solução ácida	11,96	±4,830	2,477 *
AB	20,14	±4,830	4,169 *
AC	11,64	±4,830	2,410 *
BC	10,45	±4,830	2,164
Blocos	-2,83	±4,554	0,622

GL = 10 ;

t<sub>tab</sub> = 2,228 , \* 95% IC

Analisando a tabela acima, nota-se que as variáveis temperatura, concentração do ácido, relação resíduo/solução ácida são significativos a 95% IC. Os efeitos das interações entre a temperatura x concentração do ácido e temperatura x relação resíduo/solução ácida também são significativos a 95% IC, indicando que o nível de um fator interfere no nível do outro.

As análises estatísticas realizadas até este ponto mostram que os melhores resultados de extração de xilose foram encontrados na região 160 °C de temperatura, 0,50% de concentração do ácido e uma relação resíduo / solução ácida de 1/6. Sendo assim, foi estabelecido novo planejamento fatorial  $2^3$  com cinco ensaios no ponto central. Os fatores e os níveis estabelecidos estão apresentados na tabela 5.8 e a matriz de planejamento está na tabela 5.9.

Tabela 5.8 - Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial  $2^3$  com cinco ensaios no ponto central.

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
A: temperatura	150	160	170
B: concentração de ácido	0,25	0,50	0,75
C: resíduo / solução ácida	1 / 4	1 / 6	1 / 8

Tabela 5.9 – Matriz de Planejamento fatorial  $2^3$  com cinco ensaios no ponto central e os resultados da extração de xilose (%) da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto.

Ensaio	T(°C)	CA(%)	R/A	Extração de xilose (%)
1	150	0,25	1 / 4	2,89
2	170	0,25	1 / 4	16,90
3	150	0,75	1 / 4	48,28
4	170	0,75	1 / 4	30,30
5	150	0,25	1 / 8	12,40
6	170	0,25	1 / 8	56,94
7	150	0,75	1 / 8	82,95
8	170	0,75	1 / 8	35,30
9	160	0,50	1 / 6	78,96
10	160	0,50	1 / 6	71,52
11	160	0,50	1 / 6	70,90
12	160	0,50	1 / 6	68,69
13	160	0,50	1 / 6	74,63

A tabela 5.10 mostra a estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a resposta extração de xilose.

Tabela 5.10 – Estimativa dos efeitos, erros-padrão e teste t de *Student* para a extração de xilose da hemicelulose do resíduo de eucalipto dos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$  com repetição e cinco ensaios no ponto central.

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	$t_{calc}$
Média	50,0508	± 7,823	6,3982
A : temperatura	-1,77	± 19,944	0,0887
B : concentração ácida	26,925	± 19,944	1,3500
C : resíduo / solução ácida	22,305	± 19,944	1,1184
AB	-31,045	± 19,944	1,5566
AC	0,215	± 19,944	0,0108
BC	-2,47	± 19,944	0,1238

$t_{tab} = 2,447$ , \* 95% IC

$t_{tab} = 1,943$ , \* 90% IC

As análises da estimativa dos efeitos e teste t *Student* mostradas na tabela 5.10, indicam que nenhuma variável foi significativa nos níveis de 95% e 90% IC. Foi encontrado um valor de coeficiente de determinação,  $R^2$ , igual a 0,48, indicando que o modelo linear não é representativo para o processo. O passo seguinte foi testar um modelo quadrático, cuja expressão geral, é dada pela equação 4.2 no item 4. Sendo assim, foi verificado a curvatura do planejamento pelo Programa Estatístico DX5 (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 – ANOVA para avaliação da curvatura do planejamento fatorial  $2^3$  com cinco ensaios no ponto central.

Fatores	SQ	DF	QM	Valor F	Prob > F
Modelo	4844,09	7	692,01	43,70	0,0013
Curvatura	4256,82	1	4256,82	268,84	< 0,0001
Resíduo	63,34	4	15,83		
Erro puro	63,34	4	15,83		
Total	9164,25	12			

$R^2 = 0,9871$

Os resultados apresentados na tabela 5.11 mostra um valor de curvatura menor que 0,0001, portanto é significativa, indicando que encontra-se na região de otimização do modelo. O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) aumentou de 0,48 para 0,98, mostrando se adequar a um modelo quadrático. Sendo o modelo quadrático mais significativo para o processo, o passo seguinte foi fazer a composição do modelo.

Para a otimização da extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto foi utilizado um planejamento  $2^3$  ortogonal e com cinco ensaios no ponto central conforme está apresentado na tabela 5.12. Foram avaliadas a temperatura, a concentração do ácido e a relação resíduo/solução ácida sobre a extração de xilose.



Tabela 5.12 – Resultados de Extração de xilose do planejamento ortogonal obtidos pela ampliação do planejamento 2<sup>3</sup> com 5 ensaios no ponto central. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub> representam os valores das variáveis codificados.

Ensaio	T (°C)	CA (%)	R/A	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Extração de xilose(%)
1	150	0,25	1/4	-1	-1	-1	2,89
2	170	0,25	1/4	+1	-1	-1	16,90
3	150	0,75	1/4	-1	+1	-1	48,28
4	170	0,75	1/4	+1	+1	-1	30,30
5	150	0,25	1/8	-1	-1	+1	12,40
6	170	0,25	1/8	+1	-1	+1	56,94
7	150	0,75	1/8	-1	+1	+1	82,95
8	170	0,75	1/8	+1	+1	+1	35,30
9	160	0,50	1/6	0	0	0	78,96
10	160	0,50	1/6	0	0	0	71,52
11	160	0,50	1/6	0	0	0	70,90
12	160	0,50	1/6	0	0	0	68,69
13	160	0,50	1/6	0	0	0	74,63
14	147	0,18	1/6	-1,29	0	0	22,63
15	173	0,82	1/6	+1,29	0	0	58,26
16	160	0,50	1/6	0	-1,29	0	14,30
17	160	0,50	1/6	0	+1,29	0	66,00
18	160	0,50	1/3,4	0	0	-1,29	35,41
19	160	0,50	1/8,6	0	0	+1,29	83,42

T = temperatura, CA = concentração do ácido, R/A = relação resíduo/solução ácida.

Os resultados referentes às estimativas de efeitos, erros-padrão, teste t de *Student* e nível de significância do modelo para a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto são apresentados na tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Estimativas de efeitos, erros-padrão, teste t de *Student* e nível de significância do modelo que representa a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, na região em estudo.

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	t <sub>calc</sub>	p
Constante	69,00	± 4,25	16,22	0,0000
X <sub>1</sub>	15,39	± 3,36	4,58	0,0005
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	-16,70	± 4,42	-3,78	0,0023
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	-15,52	± 4,00	-3,88	0,0019
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	-16,88	± 4,42	-3,82	0,0021

Sendo que: X<sub>1</sub> = Concentração do ácido (%) e X<sub>2</sub> = Temperatura (°C)

Analisando a referida tabela, verifica-se que os valores de p são menores que 0,01, o que indica que há uma relação significativa estatisticamente entre as variáveis ao nível de 99% IC.

A tabela 5.14 mostra a análise de variância obtida para o modelo que representa a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto na região em estudo.

Tabela 5.14 – Análise de variância para o modelo representativo do processo de extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, na região em estudo.

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	5	11155,7	2231,15	17,40	0,0000
Erro	13	1666,49	128,192		
Total	18	12822,2			

$R^2 = 0,87$

GL=graus de liberdade, SQ=soma quadrática, MQ=média quadrática

Analisando a referida tabela, verifica-se que modelo obtido é significativo e apresenta um coeficiente de determinação de 0,87, indicando que o modelo explica 87% da variação total em torno da média em termos de extração de xilose, sendo os restantes 13% explicados pelos resíduos.

Desta forma, a equação do modelo quadrático obtido para representar a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto, na região em estudo, pode ser expressa pela equação 5.1:

$$Y = 69,00 + 15,39X_1 - 16,70X_2^2 - 15,52X_1X_2 - 16,88X_1^2 \quad (5.1)$$

sendo  $Y$  = variável resposta estimada para a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto,  $X_1$  e  $X_2$  = representam as variáveis concentração do ácido e temperatura, respectivamente.

A equação 5.1 prevê valores de extração para a xilose de 90%, nas seguintes condições: 0,65% de concentração de ácido sulfúrico, 157 °C de temperatura, uma relação resíduo/solução ácida de 1/8,6(m/v) em um tempo de reação de 20 min.

A Figura 5.2 mostra a representação tridimensional da superfície de resposta e as curvas de níveis para a extração de xilose na região estudada. A região contém um ponto de máximo em aproximadamente 80% de extração de xilose da fração hemicelulósica dos resíduos de eucalipto, confirmando a tendência crescente desta resposta com o aumento da concentração do ácido e da temperatura.

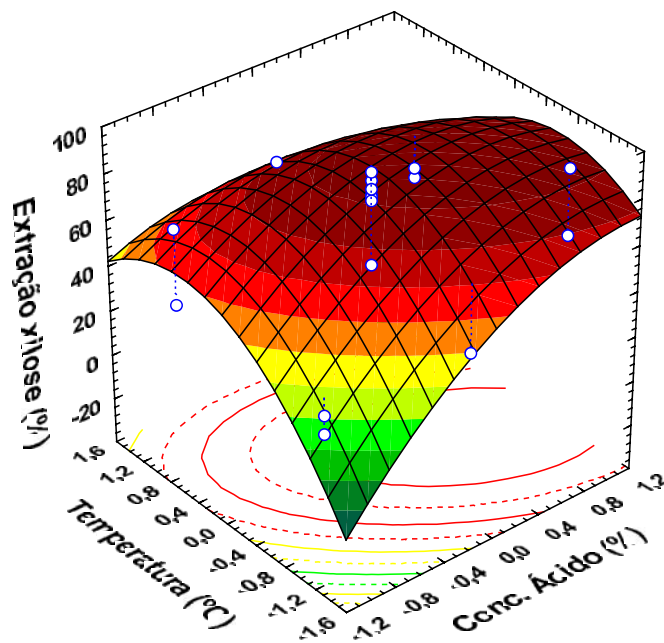


Figura 5.2 - Superfície de resposta descrita pelo modelo Y que representa a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto.

As curvas de nível estimadas pelo modelo apresentam valores máximos de extração de xilose quando se trabalha em valores codificados de 0,58 de concentração de ácido sulfúrico e - 0,27 de temperatura, que equivale a 0,65% de ácido sulfúrico e 157 °C de temperatura em um tempo de reação de 20 min e uma relação resíduo/solução ácida de 1/8,6 (m/v).

### **5.2.1. Ensaio para Comprovação da Validade do Modelo**

Os experimentos para a confirmação da validade do modelo proposto foram realizados empregando-se os níveis determinados pela condição ótima, que foram de: -0,27 para a temperatura, 0,58 para a concentração do ácido e 1,29 para a relação resíduo/solução ácida em valores codificados, o que significa:  $T = 157\text{ °C}$ ,  $CA = 0,65\%$  e  $R/A = 1/8,6$  em um tempo de reação de 20 min.

A tabela 5.15 mostra os valores experimentais obtidos nos quatro ensaios realizados na condição ótima proposta pelo modelo. O valor médio experimental está dentro dos limites previstos num intervalo de confiança de 95%. Este comportamento mostra que o modelo se adapta aos resultados experimentais, descrevendo a região em estudo.

Tabela 5.15 - Teste de validade do modelo para a hidrólise ácida do resíduo de eucalipto, realizada nas condições ótimas proposta pelo modelo Y.

Variável Resposta: Extração de xilose (%)	
<i>Valores estimado pelo modelo estatístico</i>	
Resposta prevista	90,68± 4,25
Limite inferior, 95% confiança	77,81
Limite superior, 95% confiança	103,55
<i>Valores experimentais obtidos</i>	
(1)	80,92
(2)	79,39
(3)	78,69
(4)	79,23
Média	79,56 ± 1,52
95% IC	78,04 - 81,08

Analisando os resultados apresentados na tabela acima, verifica-se que a média dos valores para a extração de xilose, 79,56%, obtida nos experimentos para testar a validade do modelo está na faixa de 78,04 – 81,08% em 95% IC, dentro da faixa estimada pelo modelo (77,81 – 103,55). Sanchez *et al.* (2004) reportou um rendimento máximo de xilose de 80%, resultado similar ao encontrado no presente trabalho. Outros estudos de extração de xilose a partir da hidrólise da hemicelulose de outros materiais lignocelulósicos (PESSOA JR. *et al.*, 1997, LAVARACK *et al.*, 2002) também encontraram resultados similares.

Após o término desta primeira etapa do trabalho, que foi pesquisar a melhor condição de hidrólise para o resíduo de eucalipto catalisado por ácido, pode-se concluir que os parâmetros significativos para esta reação utilizando esse reator em particular foram a temperatura, a concentração do ácido sulfúrico e a relação resíduo de eucalipto / solução ácida.

O estudo teve início analisando oito variáveis: tamanho de partícula do resíduo, temperatura, tempo de reação, umidade do resíduo, embebedimento do resíduo na solução ácida, concentração do ácido, tipo do ácido (analisamos o  $H_2SO_4$  e o  $H_3PO_4$ ) e a relação resíduo/solução ácida, levando-se em conta o reator utilizado e as condições iniciais estabelecidas, de acordo com as análises estatísticas, conclui-se que o tamanho do resíduo, o tempo de reação, a umidade do resíduo, o embebedimento ou não do resíduo na solução ácida antes da hidrólise e o tipo dos ácidos analisados não apresentaram significância a extração de xilose da hemicelulose.

Analisando os resultados e as condições de operação de trabalho, conclui-se que o reator utilizado ocultou o efeito da variável tempo, devido ao longo tempo de aquecimento e resfriamento que este demanda. O reator utilizado é encamisado com lã de vidro e com a resistência de aquecimento, impedindo o seu resfriamento imediatamente após o tempo de reação estabelecido. No reator em estudo, ocorre que o tempo inicial começa a ser marcado quando o reator atinge a temperatura desejada. Após o tempo de reação desejado o reator é desligado, mas o descarregamento do hidrolisado se dá somente após o resfriamento natural do reator, que se dá por volta de 12-18 h após a reação.

### 5.3. ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA DO RESÍDUO DE *EUCALYPTUS GRANDIS*

A tabela 5.16 apresenta as porcentagens dos principais açúcares encontrados na fração líquida, determinadas com base em 100g de resíduo de eucalipto seco após os ensaios de hidrólises ácidas realizadas nas temperaturas de 130, 140, 150 e 160 °C em diferentes tempos de reação.

Tabela 5.16 – Resultados de glicose e xilose, (%/100g de resíduo de eucalipto seco) após as hidrólises ácidas da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto a 130, 140, 150 e 160 °C em diferentes tempos de reação.

tempo (min)	glicose (%/100g resíduo seco)				xilose (%/100g resíduo seco)			
	130°C	140°C	150°C	160°C	130°C	140°C	150°C	160°C
20	0,20	0,24	0,30	0,54	0,16	0,25	0,43	1,38
25	0,22	0,30	0,35	0,61	0,18	0,27	0,60	5,39
30	0,24	0,37	0,83	1,86	0,34	0,85	3,44	9,41
40	0,36	0,55	1,14	2,06	0,78	2,16	5,51	11,10
50	0,46	0,66	1,69	2,17	1,52	3,32	10,03	11,87
60	0,48	0,90	1,81	1,99	1,69	5,63	10,28	12,37
70	0,54	0,99	1,89	2,47	1,81	6,01	10,73	12,77
80	0,70	1,19	1,93	2,38	3,73	6,98	11,55	12,71
90	0,80	1,34	1,85	2,43	4,18	7,80	11,64	12,90
100	0,99	2,05	1,94	2,43	7,89	9,47	12,06	11,62



Os resultados apresentados nesta tabela indicam que o aumento da temperatura favoreceu a conversão da fração hemicelulósica em açúcares, que por sua vez incluem hexosas (principalmente glicose) e pentoses (principalmente xilose). Segundo Parajó *et al.* (1995), a glicose pode ser proveniente da hidrólise dos heteropolímeros hemicelulósicos como da degradação da celulose. Como a quantidade de glicose é baixa comparada com a de xilose, este fato confirma a pouca degradação da celulose e a esperada remoção da hemicelulose, o que vem a mostrar que nestas condições de hidrólise promove a máxima extração de xilose.

A tabela 5.17 mostra as porcentagens de ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural por 100 g de resíduo seco. Nota-se que o aumento da temperatura também favoreceu o aparecimento dos produtos de degradação dos açúcares tais como, furfural gerado a partir das pentoses e hidroximetilfurfural gerados a partir das hexoses e o ácido acético, resultante da hidrólise dos grupos acetila das hemiceluloses.

Tabela 5.17 – Compostos inibidores de processos fermentativos (Ácido Acético, Furfural e Hidroximetilfurfural) formados durante as hidrólises ácidas da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto a 130, 140, 150 e 160 °C em diferentes tempos de reação.

Tempo (min)	Ácido Acético (%/100g r.s.)				Furfural (%/100g r.s.)			Hidroximetilfurfural(%/100g r.s.)				
	130°C	140°C	150°C	160°C	130°C	140°C	150°C	160°C	130°C	140°C	150°C	160°C
20	0,07	0,11	0,25	0,39	0,0007	0,0033	0,0016	0,0023	0,0001	0,0003	0,0010	0,0013
25	0,09	0,12	0,46	0,53	0,0008	0,0036	0,0018	0,0038	0,0002	0,0004	0,0017	0,0027
30	0,19	0,32	0,85	1,66	0,0013	0,0038	0,0021	0,0640	0,0006	0,0006	0,0046	0,0112
40	0,36	0,62	1,16	2,10	0,0020	0,0069	0,0028	0,1260	0,0013	0,0029	0,0080	0,0185
50	0,61	1,02	2,04	2,34	0,0036	0,0110	0,0800	0,2720	0,0018	0,0046	0,0201	0,0323
60	0,62	1,55	2,32	2,56	0,0040	0,0290	0,1200	0,4820	0,0019	0,0070	0,0210	0,0486
70	0,67	1,68	2,46	2,85	0,0081	0,0429	0,2000	0,6330	0,0027	0,0081	0,0285	0,05651
80	1,28	1,71	2,74	3,10	0,0162	0,0484	0,5400	1,0000	0,0054	0,0084	0,03851	0,1959
90	1,46	2,03	3,09	3,23	0,0242	0,0684	0,8700	1,3510	0,0072	0,0128	0,0503	0,1700
100	1,64	2,21	3,17	3,52	0,0429	0,1189	1,0000	1,5520	0,0081	0,0147	0,0743	0,2403

r.s. = resíduo de eucalipto seco

Pela análise dos resultados das referidas Tabelas 5.16 e 5.17, o aparecimento de xilose é concomitante a formação dos produtos de degradação. Nota-se que os melhores resultados foram a temperatura de 160°C em um tempo de reação de 70 min, com 12,77 % xilose, 0,63 % furfural, 2,85 % ácido acético e 0,06 % hidroximetilfurfural. Ainda a temperatura de 160°C no tempo de 80 e 90 min de reação o aparecimento de xilose continua constante, contudo aumentando a sua degradação em furfural, de 1,0 para 1,3% respectivamente .

As figuras de 5.3 a 5.6 apresentam o comportamento das hidrólises a 130, 140, 150 e 160 °C mostrando os perfis de aparecimento da xilose, furfural, ácido acético e hidroximetilfurfural com o tempo.

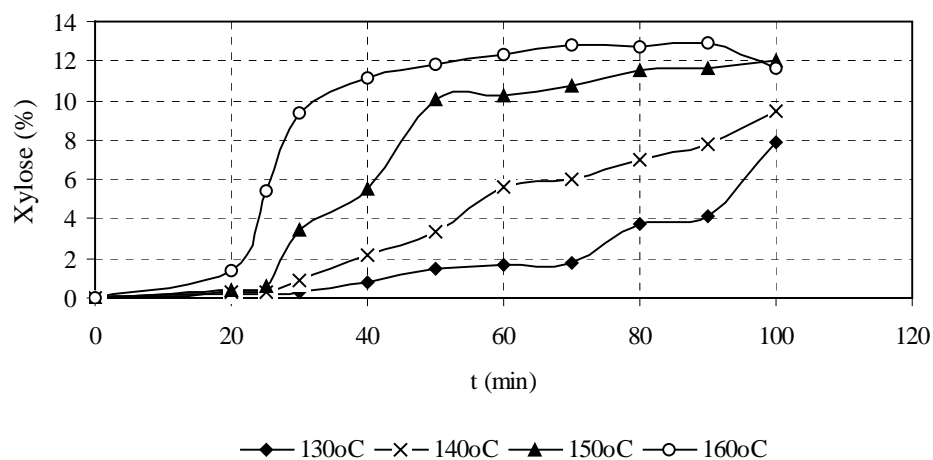


Figura 5.3 – Variação do aparecimento de Xilose com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto em diferentes temperaturas.

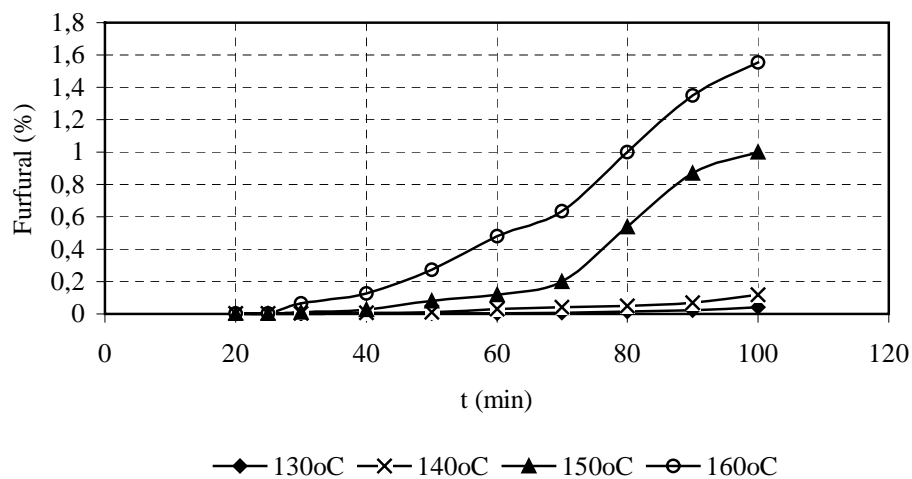


Figura 5.4 – Variação do aparecimento de Furfural com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto em diferentes temperaturas.

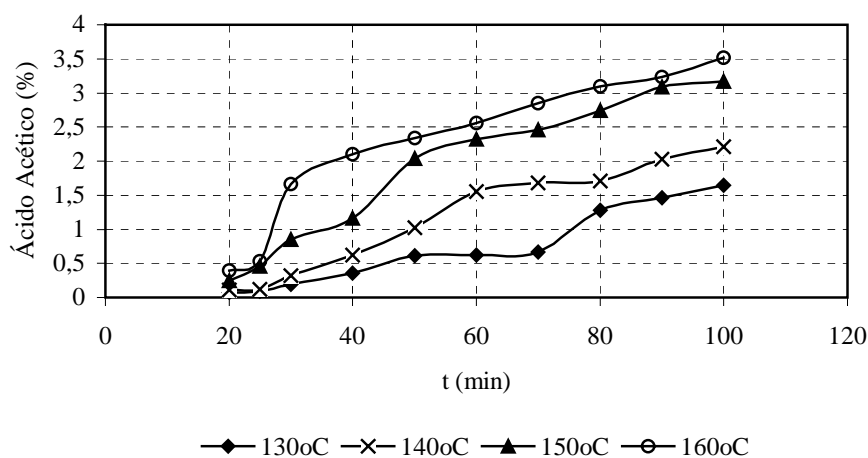


Figura 5.5 – Variação do aparecimento de Ácido Acético com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto em diferentes temperaturas.

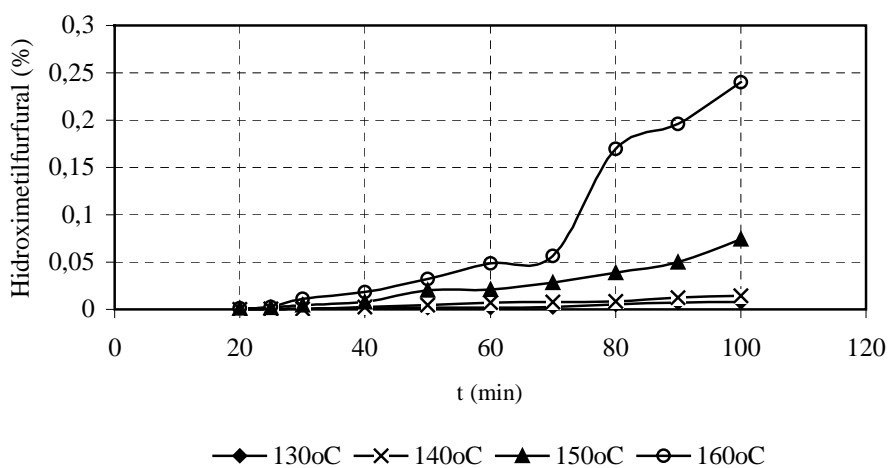


Figura 5.6 – Variação do aparecimento de Hidroximetilfurfural com o tempo durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto em diferentes temperaturas.

Analisando a figura 5.3, nota-se que o aparecimento da xilose é favorecido pelo aumento da temperatura. Torna-se claro que a reação de hidrólise é sensível a temperatura e ao tempo de reação. A medida que aumenta-se a temperatura, a formação de xilose ocorre em um menor tempo. A 160 °C após 70 min de reação alcançou-se 12,77% xilose e nos ensaios conduzidos a 150 °C conseguiu-se um valor similar de 12,06% porém após 100 min. Em ambos experimentos observa-se que a medida que há formação de xilose, há concomitante a formação dos produtos de decomposição, principalmente furfural (figura 5.4), ácido acético (figura 5.5) e hidroximetilfurfural (figura 5.6).

Essas figuras servem ainda para confirmar que quando o reator é resfriado imediatamente após a reação de hidrólise, como aconteceu nesses ensaios com o êmbolo e não foi possível realizar com o reator de 1,4l, consegue-se interromper a reação, e a variável tempo aparece significativa na extração de xilose bem como na degradação da mesma em furfural.

A figura 5.7 apresenta os resultados de extração de xilose da fração hemicelulósica durante a hidrólise ácida do resíduo florestal de eucalipto a 130, 140, 150 e 160 °C.

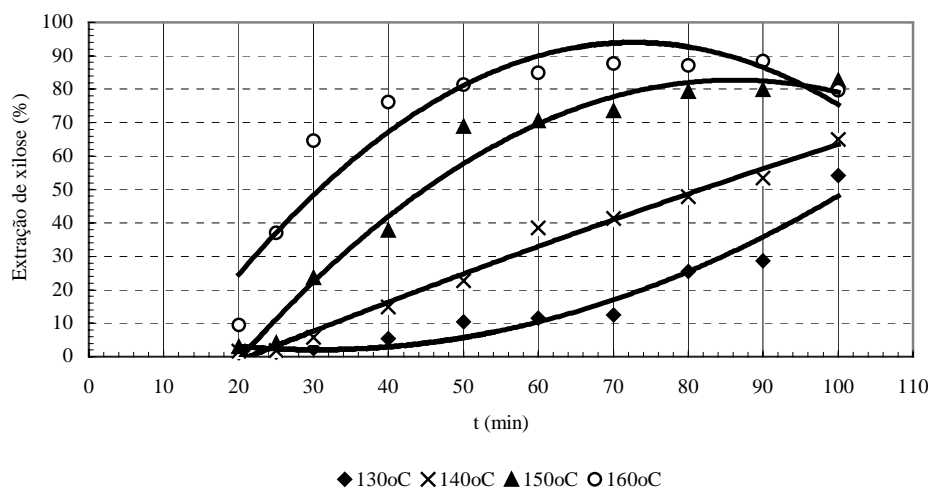


Figura 5.7 – Extração de xilose durante a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto em diferentes temperaturas.

A figura acima mostra que o aumento da temperatura proporcionou o aumento da extração de xilose da fração hemicelulósica e que no tempo de 70 min, a 160°C foi alcançada a máxima extração, 87,6 %, concomitante com a formação dos produtos de degradação, 2,8% ácido acético, 0,6% furfural e 0,06% hidroximetilfurfural. Com a temperatura de hidrólise a 150°C foi obtido 82,8% de extração de xilose em 100 min de reação com formação de 3,2% ácido acético, 1,0% furfural e 0,07% hidroximetilfurfural. Nas temperaturas de reação de 130 e 140°C, mesmo com 100 min de reação não foram atingidos os máximos de extração, necessitando tempos maiores os quais tornam inviável para a aplicação técnica do processo.

### 5.3.1. Cálculo dos Parâmetros Cinéticos da Hidrólise da Fração Hemicelulósica do Resíduo de *Eucalyptus grandis*

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos, constante de velocidade de reação,  $k$ , e energia de ativação,  $E_a$ , da reação de hidrólise do resíduo florestal de eucalipto foram utilizados os resultados de xilose e furfural determinados no hidrolisado hemicelulósico após as hidrólises realizadas a 130, 140, 150 e 160°C. Levando-se em conta que na fração hemicelulósica “*in natura*” 14,64% é de xilose, que está na forma de xilana na fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto. A concentração de xilose para cada tempo de reação após a hidrólise foi calculada somando ao seu valor determinado a concentração de furfural, que teve sua concentração transformada em xilose, multiplicando por um fator de correção calculado através da relação:  $\frac{m_f}{M_f} = \frac{m_x}{M_x}$ , sendo  $m_f$  = massa de furfural,  $M_f$  =

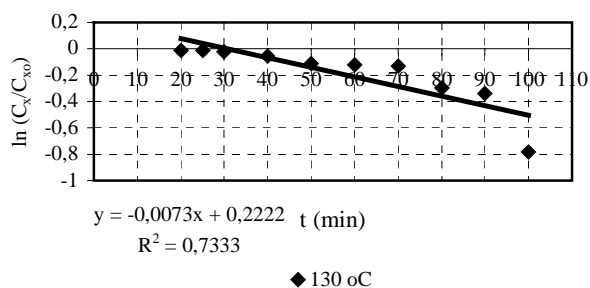
massa molar do furfural = 96 g/mol,  $m_x$  = massa de xilose e  $M_x$  = massa molar de xilose = 150 g/mol. É importante somar a parcela de furfural a xilose porque o furfural é produto de degradação da xilose e ocorre concomitante a sua formação. Desse modo, o que determinamos foi a cinética da degradação da xilana (sólida) em xilose (líquida), que atribuímos a reação de difícil hidrólise da fração hemicelulósica e que portanto é a reação lenta do processo e então é a reação que determina a sua cinética.



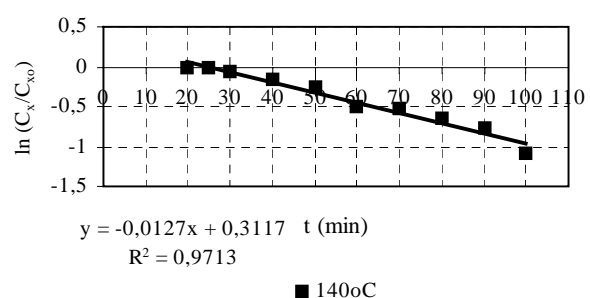
Portanto, considerando que a reação de hidrólise do resíduo florestal de *Eucalyptus grandis* catalisada pelo ácido sulfúrico seja uma reação pseudohomogênea e irreversível de primeira ordem, com respeito aos reagentes e aos produtos formados em cada passo da reação, assim, pode-se usar a equação modelada para esse tipo de reação,  $\ln \frac{C_x}{C_{x_0}} = kt$  sendo  $C_x$  = concentração de xilose que está desaparecendo da xilana para formar xilose ( $C_{xH} - (C_{xl} + C_{xf})$ ) em cada tempo, g/L e  $C_{x_0} = C_{xH}$  = concentração de xilose inicial presente na hemicelulose como xilana, g/l,  $k$  = constante de velocidade da reação,  $\text{min}^{-1}$ ,  $t$  = tempo de reação, min,  $C_{xl}$  = concentração de xilose na fração líquida,  $C_{xf}$  = concentração de furfural que foi transformada em xilose.

Plotando o gráfico  $\ln (C_x/C_{x_0})$  versus  $t$ , determina-se, a partir da inclinação dessa reta, a constante de velocidade,  $k$ , da reação de hidrólise do resíduo de eucalipto a uma dada temperatura. Foram determinadas as constantes de velocidade de formação de xilose nas temperaturas de 403, 413, 423 e 433K.

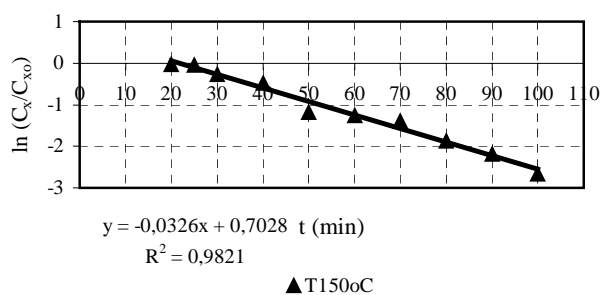
A Figura 5.8 mostra os gráficos de  $\ln (C_x/C_{x_0})$  versus  $t$  da reação de degradação da xilana (homopolímero de cadeia linear de xilose) em xilose, sendo que a  $C_{x_0}$  corresponde a quantidade inicial de xilana no resíduo florestal de eucalipto “*in natura*” igual a 14,64% e  $C_x$  foi calculada para cada tempo, como sendo a soma da concentração de xilose e furfural e depois subtraindo da inicial de xilana na fração hemicelulósica, determinadas na fração líquida após as hidrólises em cada tempo (min) nas diferentes temperaturas testadas.



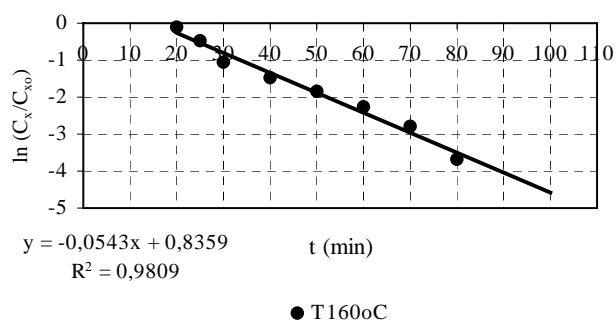
(a) 130°C



(b) 140°C



(c) 150°C



(d) 160°C

Figura 5.8 – Curvas de  $\ln (C_x/C_{x0})$  versus t para a determinação das constantes de velocidade das reações de hidrólises nas temperaturas de (a) 130°C, (b) 140°C, (c) 150°C e (d) 160°C

A referida figura, mostrou que a degradação da xilana em xilose ajustou-se satisfatoriamente as simplificações do modelo cinético considerado, tais como o uso de princípios e leis válidos para sistemas homogêneos. Os valores encontrados para as velocidades de reação,  $k$ , para cada temperatura são as inclinações das respectivas retas e estão apresentados na tabela 5.18. As constantes de reações aumentaram com o aumento da temperatura. Segundo Atkins (1998) muitas reações em soluções, como por exemplo, a hidrólise de etanoato de metila, apresenta uma constante de reação a 35°C 1,82 vezes maior que a 25°C e na hidrólise de sacarose este fator é 4,13. Comportamento similar foi observado por Aguilar *et al.* (2002), durante estudo cinético da hidrólise de bagaço de cana, encontraram uma constante de reação a 122°C 8,41% vezes maior que a 100°C e a 128°C 22,39% maior que a 100°C.

Tabela 5.18 - Constantes das velocidades,  $k$ , para a reação de desaparecimento da xilose presente na xilana da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto nas temperaturas de 130, 140, 150 e 160 °C.

T (°C)	130	140	150	160
T (K)	403	413	423	433
$10^3 \text{ K/T}$	2,48	2,42	2,36	2,31
$k (\text{min}^{-1}) \cdot 10^3$	7,3	12,7	32,6	54,3
<b><math>k (\text{s}^{-1}) 10^4</math></b>	<b>1,22</b>	<b>2,12</b>	<b>5,43</b>	<b>9,05</b>
$\ln k (\text{s}^{-1})$	-9,01	-8,46	-7,52	-7,01

Foi encontrado experimentalmente para muitas reações que o gráfico  $\ln k$  versus  $1/T$  apresenta uma linha reta a partir da equação de Arrhenius,  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  (constante universal dos gases ideais,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), cuja inclinação é igual a  $-\frac{E_a}{R}$  e a intercessão em  $\frac{1}{T} = 0$  é  $\ln A$

A figura 5.9 mostra o gráfico  $\ln(k/s^{-1})$  versus  $10^3 \text{ K/T}$  para a determinação da energia de ativação,  $E_a$ .

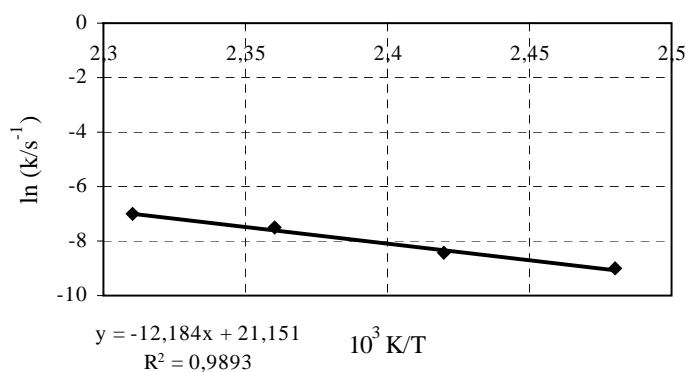


Figura 5.9 – Gráfico  $\ln(k/s^{-1})$  versus  $10^3 \text{ K/T}$  para a determinação da  $E_a$  para a reação de desaparecimento da xilose presente na xilana da fração hemicelulósica do resíduo florestal de eucalipto.

A energia de ativação foi determinada a partir da figura 5.6 através da inclinação da reta ( $\ln k/s^{-1}$ ) versus  $10^3 \cdot K/T$ .

$$\text{Inclinação} = - 12,184 \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$E_a = - (- 12,184 \cdot 10^3 \text{ K}) \cdot (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$E_a = \mathbf{101,3 \text{ kJ/mol}}$$

Sabe-se que a energia de ativação ( $E_a$ ) é a mínima energia que os reagentes necessitam para a formação dos produtos. Assim, o fator exponencial  $e^{-E_a/RT}$  pode ser interpretado como a fração de colisões que tem energia suficiente para promover a reação. Isso significa dizer que para uma hidrólise a  $160^\circ\text{C}$  catalisada pelo ácido sulfúrico a 0,65% numa relação resíduo de eucalipto / solução ácida de 1/9 é necessário uma energia de ativação de 101,3 kJ/mol para que a fração de xilana presente na hemicelulose (de difícil hidrólise) seja degradada em xilose.

Lavarack *et al.* (2002) encontraram uma energia de ativação de 82,8 e 107,2 kJ/mol para a hidrólise da xilana em xilose a partir do bagaço de cana e bagacilho, respectivamente para o esquema 1 apresentado no item 2.5.1.1. Eken-Saraçoglu *et al.* (1998) encontraram, para resíduos agrícolas (espiga de milho, e outros cereais),  $E_a$  entre 80,3 e 92,3 kJ/mol. Veeraraghavan *et al.* (1982) encontraram  $E_a$  de 65,4 kJ/mol e Bhandari *et al.* (1984) encontraram 172 kJ/mol usando outros modelos cinéticos. Também Lavarack *et al.* (2000), estudando a hidrólise ácida de bagaço de cana, encontraram valores similares, com  $E_a$  entre 99 e 130 kJ/mol. Essas diferenças na ordem de grandeza podem ser atribuídas à variação da estrutura e composição química do material lignocelulósico empregado, que pode agir neutralizando a ação do ácido ou dificultando a acessibilidade do ácido a hemiceluloses.

### 5.3.2. Análise da fração sólida (celulignina) após a hidrólise da fração hemicelulósica do resíduo florestal de *Eucalyptus grandis*.

A análise da fração sólida, também conhecida como fração celulignina (constituída pela celulose + lignina que não foram atacadas pelo ácido e uma parte da hemicelulose não removida) resultante das hidrólises da fração hemicelulósica a 130, 140, 150 e 160°C realizadas em êmbolos de 200 ml, está apresentada na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Resultados da caracterização da fração celulignina do resíduo de eucalipto após as hidrólises da hemicelulose a 130, 140, 150 e 160°C nos tempos de reação de 100, 100, 100 e 70 min, respectivamente.

	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C
Celulose (%)	39,3	38,2	37,6	31,1
Hemicelulose (%)	6,3	4,4	1,6	1,5
Lignina Insolúvel (%)	22,0	21,8	21,4	17,6
Lignina Solúvel (%)	1,9	1,5	1,1	1,0
Lignina total (%)	23,9	23,3	22,5	18,6
Cinzas (%)	0,2	0,09	0,08	0,05

Os resultados apresentados na tabela acima são referentes as melhores condições de hidrólises obtidas para um tempo de reação de 100 min a 130 °C, 100 min a 140°C, 100 min a 150°C e 70 min a 160°C. Essa tabela mostra que o aumento da temperatura favoreceu a remoção da fração hemicelulósica e que a celulose e a lignina pouco foram removidas nessa faixa de temperatura. Nota-se que com uma temperatura mais elevada (160°C) conseguiu-se uma maior extração da hemicelulose em um menor tempo de reação (70 min).

A figura 5.10 apresenta uma comparação da composição química do resíduo de eucalipto “*in natura*” e da fração sólida (celulignina) resultante das hidrólises a 130, 140, 150 e 160°C, respectivamente.

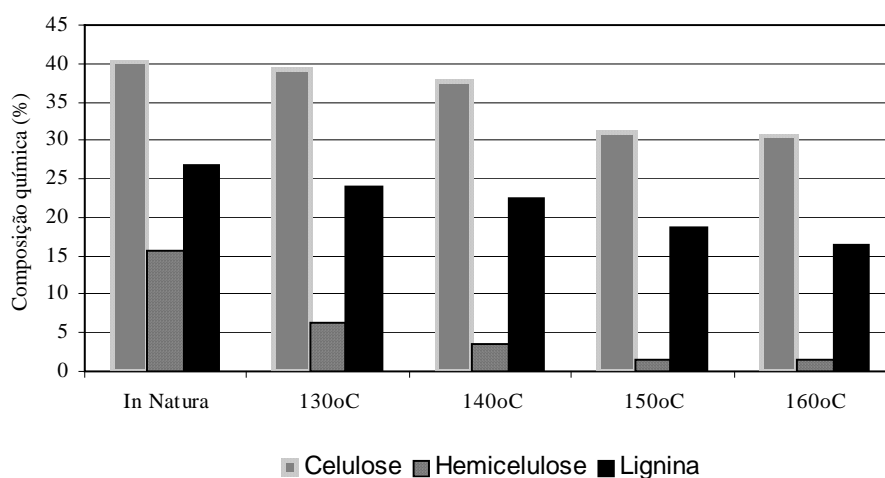


Figura 5.10 – Comparação da fração sólida (celulignina) resultante das hidrólises a 130, 140, 150 e 160°C com a composição química “*in natura*” do resíduo de eucalipto.

Analisando a referida figura, nota-se que houve uma boa separação da fração hemicelulósica, uma vez que esta quase não se encontra na fração sólida celulignina quando comparada a quantidade *in natura* do resíduo de eucalipto. A celulose e a lignina foram pouco removidas, esse comportamento mostra que estas condições de hidrólise facilitou a retirada da hemicelulose e propiciou pouca degradação da celulose e da lignina.

A tabela 5.20 apresenta os resultados de xilose extraída determinados a partir da análise da fração sólida celulignina após as hidrólises a 130, 140, 150 e 160°C e compara com a xilose extraída determinada nos hidrolisados hemicelulósicos.

Tabela 5.20. Comparação entre os resultados de xilose extraída determinados a partir da fração sólida celulignina e dos hidrolisados hemicelulósicos após as hidrólises a 130, 140, 150 e 160°C.

	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C
xilose extraída (%) <sup>(1)</sup>	60,79	77,53	89,68	90,16
xilose extraída (%) <sup>(2)</sup>	54,15	64,99	82,77	87,65

(1) extração de xilose determinada na fração sólida celulignina em relação a xilose inicial presente no resíduo,

(2) extração de xilose determinada no hidrolisado hemicelulósico em relação a xilose inicial presente no resíduo.



Analisando os resultados da referida tabela, nota-se que os valores de extração de xilose calculados a partir da fração sólida celulignina são superiores aos determinados nos hidrolisados hemicelulósicos. A degradação da hemicelulose é um processo gradual, o qual longos polímeros são gradualmente degradados em oligossacarídeos e finalmente em monossacarídeos. No presente trabalho, essa diferença nos valores de extração de xilose determinados a partir da fração sólida celulignina e os encontrados no hidrolisados hemicelulósicos (fração líquida) pode ser atribuída a clivagem da fração hemicelulósica, essa nem sempre é completa e pode resultar ainda em oligômeros, como dímeros, trímeros e tetrâmeros, os quais muitas vezes não são determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE. Para a análise da fração sólida celulignina foi utilizada a metodologia descrita em Materiais e Métodos, item 4.2. Assim, foi realizado uma hidrólise dessa fração sólida celulignina com ácido sulfúrico a 72% em peso e esse tratamento químico facilita a degradação desses dímeros, trímeros e tetrâmeros em monômeros de xilose, assim promovendo o aumento da extração de xilose da hemicelulose remanescente na fração celulignina.

As Figuras 5.11 a 5.13 apresentam a variação do teor de celulose, hemicelulose e lignina no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise.

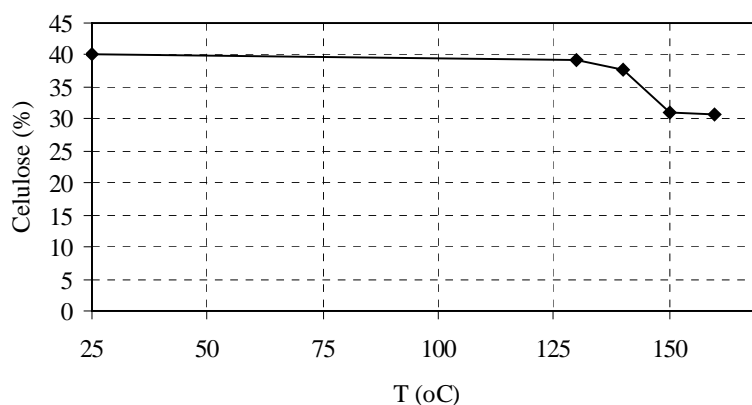


Figura 5.11 - Variação do teor de celulose no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise, determinada na celulignina.

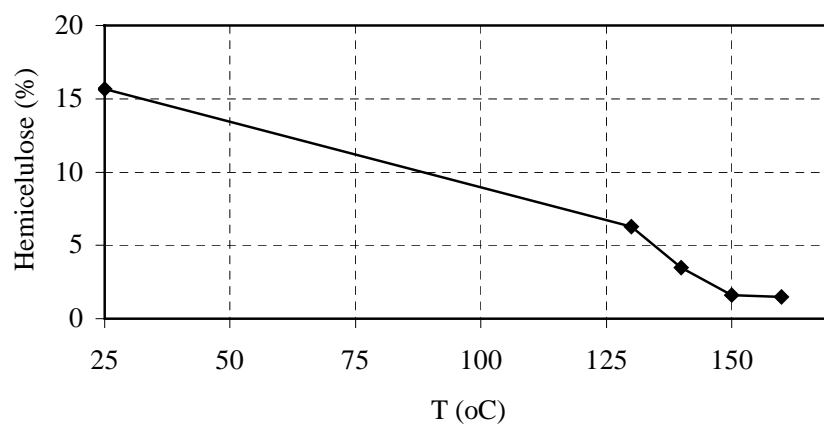


Figura 5.12 - Variação do teor de hemicelulose no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise, determinada na celulignina.

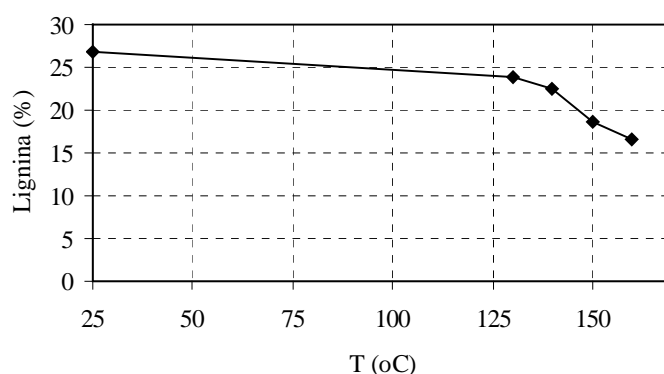


Figura 5.13 - Variação do teor de lignina no resíduo de eucalipto em função da temperatura de hidrólise determinada na celulignina.

As referidas figuras, mostram que a remoção da celulose, hemicelulose e lignina aumentam com o aumento da temperatura e que a retirada da fração hemicelulósica é mais favorecida nessas condições de hidrólise, sendo quase . Conseqüentemente, a extração da xilose aumenta com o aumento da temperatura. A celulose e lignina não são removidas nestas condições de hidrólise. A temperatura de 160°C a celulose é praticamente 10% removida, portanto quando essa fração for a de interesse é recomendado que a hidrólise seja realizada a uma temperatura mais baixa, por exemplo a 150°C. A lignina apresentou uma remoção de apenas 5%, mostrando o quanto a sua estrutura é resistente essas condições de hidrólise.

A partir dessas figuras torna-se evidente que as hemiceluloses e a celulose presentes nos materiais vegetais são sensíveis ao ataque ácido. Por outro lado, é estabelecido que as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis que a celulose. Isso é atribuído tanto a razões do tipo estrutural como do tipo químico. A respeito da estrutura das cadeias macromoleculares, é preciso levar em conta que as hemiceluloses são amorfas e ramificadas, enquanto que a celulose é um polímero linear e cristalino. Quanto as razões de natureza química, pode-se atribuir que a celulose é constituída unicamente por unidades de glucose, suas cadeias têm um elevado grau de polimerização e estão unidas por fortes pontes de hidrogênio que impedem a acessibilidade do ácido. As hemiceluloses de materiais vegetais são constituídas principalmente por pentosanas (xilose e em menor quantidade arabinose), suas cadeias apresentam um baixo grau de polimerização e suas ligações glicosídicas são mais facilmente atacadas em presença de ácido. Devido a essas razões, é possível hidrolisar a maior parte das hemiceluloses sem que se produza uma solubilização substancial de carboidratos celulósicos.

## 6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

A biomassa que contém a hemicelulose, que por sua vez é composta pela xilana (homopolímero linear de unidades de xilose), primeiramente degrada em oligossacarídeos e em seguida a xilana é degradada em xilose, que pode degradar a furfural, que pode ser degradado em outros produtos de decomposição. Com isso, nota-se que a estrutura química da hemicelulose, por ser constituída de uma mistura de monômeros, principalmente as hexoses (glucose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose), é complexa. Porém, essa mesma composição química a torna uma fonte atrativa de carbono para obtenção de produtos de alto valor agregado. Cabe ao experimentador conduzir a reação de hidrólise da biomassa no sentido de obter a máxima produção do produto desejado. Para isso, deve-se controlar a reação de modo a facilitar a degradação do reagente específico (no nosso caso, a hemicelulose) para promover a formação do produto de interesse (xilose), através do monitoramento da temperatura, do catalisador ácido e do tempo de reação, os quais nesse trabalho foram os parâmetros significativos para a reação de hidrólise. Evidentemente, que o tipo e a quantidade de hemicelulose varia dependendo da biomassa vegetal empregada. A biomassa distingue-se uma da outra por sua estrutura morfológica e pela quantidade de seus distintos componentes (celulose, hemicelulose, lignina, cinza, extratos, entre outros). Para cada caso é imprescindível levar em conta estas particularidades e introduzir mudanças no processo tecnológico da hidrólise ácida.

Considerando as condições experimentais e os objetivos deste trabalho, a celulose e a lignina foram pouco atacadas, e os produtos de degradação provenientes das mesmas foram encontrados em pequenas quantidades.

Paralelamente à formação dos açúcares, durante a hidrólise, houve a formação de ácidos orgânicos (principalmente ácido acético), furfural e hidroximetilfurfural, os quais são provenientes da conversão das hemiceluloses.

A produção de xilose é uma das alternativas para o aproveitamento da hemicelulose de resíduos lignocelulósicos para posterior utilização em processos de bioconversão ou pode ser empregado na produção de produtos fármacos (xilitol), químicos (butanodiol, furfural) e como combustível. Ainda deve-se ressaltar que o resíduo sólido (fração celulignina) resultante da hidrólise ácida pode-se transformar em uma gama de produtos (fenóis, glucose, etanol, e outras fontes de energias).

O conhecimento da cinética de reação da hidrólise ácida da biomassa vegetal (agrícola e florestal) se faz necessário para o projeto e desenvolvimento de processos industriais de produção de xilose.

Os resultados obtidos no decorrer do presente trabalho permitiram tirar as seguintes conclusões:

√ Para a hidrólise ácida realizada no reator de 1,4 L, determinou-se, através de metodologia estatística de superfície de resposta, um modelo matemático que representa a extração de xilose da fração hemicelulósica do resíduo de eucalipto:  $Y = 69,0 + 15,4 X_1 - 16,7 X_2^2 - 15,5 X_1.X_2 - 16,9 X_1^2$ , sendo Y = extração de xilose da fração hemicelulósica (%),  $X_1$  = concentração do ácido (%) e  $X_2$  = temperatura (°C).

√ As melhores condições de hidrólise foram encontradas em 0,65 % de concentração de ácido sulfúrico, 157 °C de temperatura, uma relação resíduo/solução ácida de 1/8,6 (m/v) em um tempo de 20 min com uma extração de xilose de 80%.

√ A média dos valores para a extração de xilose, 79,56%, obtida nos experimentos para testar a validade do modelo está na faixa de 78,04 – 81,08% em 95% IC, dentro da faixa estimada pelo modelo (77,81 – 103,55).

√ O reator de 1,4 L utilizado para a otimização da hidrólise ácida ocultou o efeito da variável tempo devido ao longo tempo de aquecimento e resfriamento requerido. Esse reator é encamisado com lã de vidro e com a resistência de aquecimento, impedindo o seu resfriamento imediatamente após o tempo de reação estabelecido.

√ Para o estudo cinético realizado nos êmbolos de aço inox, os resultados obtidos revelaram a influência acentuada das variáveis temperatura e tempo de reação da hidrólise sobre a remoção da hemicelulose e uma influência menor no grau de remoção de lignina e no teor de celulose.

√ A análise cinética mostrou que a constante de velocidade de reação,  $k$ , para a reação de hidrólise, aumentou com o aumento de temperatura. A constante de velocidade para a reação de degradação da xilana em xilose ou para a formação de xilose a 160°C foi de 0,0543 min<sup>-1</sup>, sendo 7,4 vezes maior que a encontrada a 130°C, 4,3 vezes a 140°C e 1,7 vezes a 150°C.

√ O valor da energia de ativação encontrada foi de 101,3 kJ/mol, isto é, é necessário uma energia mínima de 101,3 kJ/mol para que ocorra a degradação da fração da xilana da hemicelulose em xilose.

√ A máxima extração de xilose (87,6 %) foi obtida a 160 °C após 70 min de reação, concomitante com a formação dos produtos de degradação, 2,8% ácido acético, 0,6% furfural e 0,06% hidroximetilfurfural. Extração de xilose similar

(82,8%) foi obtida a 150 °C após 100 min, com uma formação de 3,2% ácido acético, 1,0% furfural e 0,07% hidroximetilfurfural.

√ Em temperaturas menores, 130 e 140 °C em tempo de 100 min de reação, conseguiu-se uma extração de xilose de 54,1 % e 69,9 %, respectivamente.

√ O hidrolisado hemicelulósico, rico em xilose, pode ser empregado em processos de bioconversão.

√ A fração celulignina poderá ser utilizada para conversão de energia ou isolada para ser utilizada em outros processos.

√ Os dados cinéticos serão utilizados na otimização de um reator em escala piloto.

√ O resíduo florestal de eucalipto apresentou grande potencial para utilização em processos de bioconversão, podendo ser empregado na produção de produtos químicos, fármacos e combustível.



## 7. REFERÊNCIAS

AGUILAR, R., RAMÍREZ, J.A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v.55, p.309-318, 2002.

ADLER, E. Lignin chemistry – past, present and future. **Wood Science Technology**, v.11, p.169-218, 1977.

ALMEIDA e SILVA, J.B., MANCILHA, I.M., VANETTI, M.C.D., TEIXEIRA, M.A. Microbial protein production by *Paecilomyces variotii* cultivated in eucalyptus hemicellulosic hydrolysate. **Bioresource Technology**, v. 52, p.197-200, 1995a.

ALMEIDA e SILVA, J.B., MANCILHA, I.M., TEIXEIRA, M.A., VANETTI, M.C.D. Utilização de hidrolisado hemicelulósico de eucalipto para a produção de proteína microbiana. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 38, n.1, p.147-156, 1995b.

ALMEIDA e SILVA, J.B. **Aplicação de modelagem matemática na produção de proteína microbiana por *Paecilomyces variotii* em hidrolisado hemicelulósico de eucalipto**. 1996. 160f. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

ALMEIDA e SILVA, J.B., CANILHA, L., CANETTIERI, E.V., FELIPE, M.G.A., SOLENZAL, A.I.N. Use of response surface methodology to evaluate the optimum environmental conditions for the bioconversion of xylose into xylitol in eucalyptus hemicellulosic hydrolysate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.78, p.945-948, 2003.

ANFPC – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE PAPEL E CELULOSE. **Relatório estatístico 1993**. São Paulo, 1993, 54p.

- ASTM METHODS. D.110656. **Standard Test Method for Lignin in Wood**, p.396-398, 1966.
- ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 6<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, 1998.
- BALLESTEROS, I., OLIVA, J.M., NEGRO, M.J., MANZANARES, P., BALLESTEROS, M. Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes. **Process Biochemistry**, v.38, p.187-192, 2002.
- BARBOSA, M.F.S., MEDEIROS, M.B., MANCILHA, I.M., SCHNEIDER, H., LEE, H. Screening of yeasts for production of xylitol from D-xylose and some factors which affect xylitol yield in *Candida guilliermondii*. **Journal of Industrial Microbiology**, v.3, p. 241-251, 1988.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **Como fazer Experimentos**. 2. ed., Campinas: Editora UNICAMP, 2001, 401p.
- BARRICHELO, L. E. G., BRITO, J. O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. **PRODEPEF**, Série divulgação, n.3, 1976, 145p
- BISARIA, V.S., GHOSE, T.K. **Enzyme and Microbial Technology**, v.3, april, 90-103, 1981.
- BHANDARI, N., MACDONALD, D.G., BAKHSHI, N.N. Kinetic studies of corn stover saccharification on using sulphuric acid. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, p. 320-327, 1984.
- BRITO, J. O., BARRICHELO, L.E.G. Uso diretos e propriedades da madeira para geração de energia. **Circular Técnica - IPEF**, v.52, 1979 a, 14p.
- BRITO, J. O., BARRICHELO, L.E.G. Aspectos florestais e tecnológicos da matéria-prima para carvão vegetal. **Circular Técnica - IPEF**, v.67, 1979 b, 4p.

- CANETTIERI, E.V., ALMEIDA e SILVA, J.B., FELIPE, M.G.A. Application of factorial design to the study of xylitol production from eucalyptus hemicellulosic hydrolysate. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.94, n.2, p.159-168, 2001.
- CANETTIERI, E.V., ALMEIDA E SILVA, J.B., CARVALHO, J.A.Jr. Hidrólisis ácida de biomasa: optimización de la extracción de xilosa a partir de residuos de *Eucalyptus grandis*. **In: CONGRESO INTERNACIONAL SOBRE AZÚCAR Y DERIVADOS DE LA CAÑA – DIVERSIFICACIÓN 2004, 8, Proceedings...**,Habana, Cuba, 2004.
- CANETTIERI, E.V., VILLARREAL, M.L.M., ALMEIDA e SILVA, J.B., ANDRADE, J.A. Estimativa da produção de açúcares após a hidrólise de ácido diluído a partir dos resíduos de *Eucalyptus grandis*. **IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL – ICTR 2004, 1, CD-ROM...**, Florianópolis – SC, 2004.
- CANILHA, L., ALMEIDA e SILVA, J. B. A., FELIPE, M. G. A., CARVALHO, W. Batch xylitol production from wheat straw hemicellulosic hydrolysate using *Candida guilliermondii* in a stirred tank reactor. **Biotechnology Letters**, v.25, p.1811-1814, 2003.
- CARRASCO, F. Fundamentos de la producción de furfural. **Afinidad**, XLVIII, v.433, p.183-189, 1991.
- CHEN, W.P., ANDERSON, A.W. Extraction of hemicellulose from ryegrass straw for the production of glucose-isomerase and use of the resulting straw residue for animal feed. **Biotechnology and Bioengineering**, v.22, p.519-531, 1980.
- CHUNG, I.S., LEE, Y.Y. Ethanol fermentation of crude acid hydrolysate of cellulose using high-level yeast inocula. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, p.308-315, 1985.

- COSTA, E.M. A Madeira do eucalipto na indústria moveleira. **In: Seminário sobre Processamento e Utilização de Madeiras de Reflorestamento. Anais...**, Curitiba:ABPM/SBS, p.75-90, 1996.
- DELGENES, J.P., MOLETTA, R., NAVARRO, J.M. Effects of lignocellulose degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by *Saccharomyces cerevisiae*, *Zyomonas mobilis*, *Pichia stipitis* and *Candida shehatae*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.19, p.220-225, 1996.
- DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**. v.42, p.1357-1378, 2001.
- EKEN-SARAÇOĞLU, N., MUTLU, S.F., DILMAÇ, G., ÇAVUSOĞLU, H. A comparative kinetic study of acidic hemicellulose hydrolysis in corn cob and sunflower seed hull, **Bioresource Technology**, v.65, p.29-33, 1998.
- EL-MASRY, H.G. Utilization of egyptian rice straw in production of cellulases and microbial protein: Effect of various pretreatments on yields and enzyme activity. **Journal of the Science of food and agriculture**, v.34, p.725-732, 1983.
- EMODI, A. Xylitol: its properties and food applications. **Food Technology**, p.28-32, 1978.
- ESTEGHLALIAN, A., HASHIMOTO, A.G., FENSKE, J.J., PENNER, M.H. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. **Bioresource Technology**, v.59, p.129-136, 1997.
- EYRING, H., EYRING, E.M. **Modern Chemical Kinetics**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 114p., 1967.
- FAO. El eucalipto en la repoblación forestal. **Colección FAO Montes**, v.11, 1981, 723p.
- FEARNSIDE, P. M. Plantation forestry in Brazil: Projections to 2050. **Biomass and Bioenergy**, v.15, n.6, p.437-450, 1998.

- FELIPE, M.G.A., VITOLO, M., MANCILHA, I.M., SILVA, S.S. Environmental parameters affecting xylitol production from sugar cane bagasse hemicellulosic hydrolyzate by *Candida guilliermondii*. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 18, p. 251-254, 1997a.
- FELIPE, M.G.A., VITOLO, M., MANCILHA, I.M., SILVA, S.S. Fermentation of sugar cane bagasse hemicellulosic hydrolysate for xylitol production: Effect of pH. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n.1/2, p.11-14, 1997b.
- FELIPE, M.G.A., SILVA, D.D.V., MANCILHA, I.M., FARIA, F.P. Biotechnological production of xylitol from lignocelulosic materials. **Bioforum Europe**, v.8, n.3, p.56-57, 2004.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989, 610p.
- FERRARI, M.D., NEIROTTI, E., ALBORNOZ, C., SAUCEDO, E. Ethanol production from eucalyptus wood hemicelullose hydrolysate by *Pichia stiptis*. **Biotechnology Bioengineering**, v.40, p.753-759, 1992.
- FERRAZ, A., BAEZA, J., RODRIGUEZ, J., FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**, v.74, p.201-212, 2000.
- FOX, D.J., GRAY, P.P., DUNN, N.W., MARSDEN, W.L. Comparision of alkali and steam (acid) pretreatments of lignocelulosic materials to increase enzymic susceptibility: evaluation under optimised pretreatment conditions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.44, p.135-146, 1989.
- FRANZIDIS, J.P., PORTEUS, A. Review of recent research on the development of a continous reactor for the acid hydrolysis of cellulose. In: KLASS, D.L.; EMERT, G.H. **Fuels from Biomass and Wastes**, Ann Arbor Science, Cap. 14, 592p., 1981.
- GOLDSTEIN, I.S. **Organic chemicals from biomass**. Boca Raton: CRC Press, 1981.

- GOMES, J.M., COUTO, L. Produção de mudas de eucalipto. **Informe Agropecuário**, v.12, n.141, p.8-14, 1986.
- GOMIDE, J.L. Produção de celulose e papel com madeira de eucalipto. **Informe Agropecuário**, v.12, n.141, p.80-82, 1986.
- GONG, C.S., CLAYPOOL, T.A., Mc CRACKEN, L.D., MAUN, C.M., UENG, P.P., TSAO, G.T. Conversion of pentoses by yeasts. **Biotechnology and Bioengineering**, v.25, p.85-102, 1983.
- GONZÁLEZ, G., LÓPEZ-SANTÍN, L., CAMINAL, G., SOLÀ, C. Dilute acid hydrolysis of wheat straw hemicellulose at moderate temperature: A simplified Kinetic Model, **Biotechnology and Bioengineering**, v. XXVIII, p.288-293, 1986.
- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Biomassa florestal como fonte de energia alternativa em substituição ao óleo combustível. **Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia**. 95p.,1982.
- GRADO, S. C., CHANDRA, M. J. A factorial design analysis of a biomass to ethanol production system, **Biomass and Bioenergy**, v. 15, n. 2, p.115-124, 1998.
- GRANTHAN, J.B., HOWARD, J.O. Logging residue as air energy source IN: SARKANEN, D.V., TILLMAN, D.A. eds. **Progress in Biomass Conversion**, New York: Academic Pres, v.2, 1980, 35 p.
- GROVER, B.P., GARG, S.K., VERMA, J. Production of 2,3 butanediol from wood hydrolysate by *Klebsiella pneumoniae*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, London, v.6, p.328-332, 1990.
- HAYKIRI-AÇMA, H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, v.44, p.155-162, 2003.
- HARRIS, J. F. **Wood hydrolysis for sugar production** – Forest Products Laboratory – USA – Report no. 2029, 1965.

- HERRERA, A., TÉLLEZ-LUIS, S.J., RAMÍREZ, J.A., VÁZQUEZ, M. Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid. **Journal of Cereal Science**, v.37, p.267-274, 2003.
- HYVÖNEN, L., KOIVISTOINEN, P., VOIROL, F. Food technological evaluation of xylitol. **Advances in Food Research**, v. 28, p.373-403, 1982.
- HON, D.N.S. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. New York: Marcel Dekker, 1996, 370 p.
- HUSCH, B., MILLER, C.I., BEERS, T.W. **Forest Mensuration**. 2<sup>nd</sup>. ed., New York: The Ronald Press, 1973, 410p.
- Inventário Florestal das Áreas Reflorestadas do Estado de São Paulo**, São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente / Instituto Florestal, 184p., 2002.
- IUSEM, A. N., LIMA, J.P., MERCADO, R.S. Brazil: the forest sector's participation in international trade. IN: NAGY, A (ed.) **Products International Trade in Forest**. A. B. Academic Publishers, p. 37-46, 1988.
- IRANMAHBOOB, J., NADIM, F., MONEMI, S. Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. **Biomass and Bioenergy**, v.22, p.401-404, 2002.
- KAYLEN, M., VAN DYNE, D.L., CHOI, Y., BLASE, M. Economic feasibility of producing ethanol from lignocellulosic feedstocks. **Bioresource Technology**, v.72, p.19-32, 2000.
- KIM, S.B., YUM, D.M., PARK, S.C. Step-change variation of acid concentration in a percolation reactor for hydrolysis of hardwood hemicellulose. **Bioresource Technology**, v.72, p.289-294, 2000.
- KUHAD, R.C., SINGH, A. Lignocellulose biotechnology: current and future prospects. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 13, n. 2, p.151-172, 1993.
- LADISCH, M.R., DALE, B.E., TSAO, G.T. Symposium on fuels and chemicals from biomass - introduction. **Biotechnology and Bioengineering**, v.25, p.1-2, 1983.

- LAVARACK, B.P., GRIFFIN, G.J., RODMAN, D. Measured kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to produce xylose, **Catalysis Today**. v.63, p.257-265, 2000.
- LAVARACK, B.P., GRIFFIN, G.J., RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. **Biomass and Bioenergy**, v.23, p.367-380, 2002.
- LEE, Y.Y., LIN, C.M., JOHNSON, T., CHAMBERS, R.P. Seletive hydrolysis of hardwood hemicellulose by acids. **Biotechnology and Bioengineering Symposium**. v.8, p.75-88, 1978.
- LEE, Y.Y., Mc CASKEY, T.A. Hemicellulose hydrolysis and fermentation of resulting pentoses to ethanol. **Tappi Journal**, v.66, n.5, p.102-107, 1983.
- LEE, W.G., LEE, J.S., SHIN, C.S., PARK, S.C., CHANG, H.N., CHANG, Y.K. Ethanol production using concentrated gac wood hydrolysates and Methods to Detoxily. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.77-79, p.547-559, 1999.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas. v.1 Cinética química aplicada**. São Paulo: Edgard Blücher, 3<sup>a</sup>. edição, 1988, 211p..
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas - v.2 Cálculo de reatores**. São Paulo: Edgard Blücher, 4<sup>a</sup>. edição, 1994, 211p.
- LIMA, W. P. **Impacto ambiental do eucalipto**. 2. ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1996, 302p.
- MALONEY, M.T., CHAPMAN, T.W. Dilute acid hydrolysis of paper birch: kinetics studies of xylan and acetyl-group hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v.XXVII, p.355-361, 1985.
- MANSILLA, H.D., BAEZA, J., URZÚA, S., MATURANA, G., VILLASEÑOR, J., DURÁN, N. Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production, **Bioresource Technology**, v.66, p.189-193, 1998.



MARCHAL, R., ROPARS, M., VANDECASTEELE, J.P. Conversion into acetone and butanol of lignocellulosic substrates pretreated by steam explosion, **Biotechnology Letters**, v.8, n.5, p.365-370, 1986.

MARTINEZ, J.M., GRANADO, J.M., MONTANÉ, D., SALVADÓ, J., FARRIOL, X. Fractionation of residual lignocellulosic by dilute-acid prehydrolysis and alkaline extraction: application to almond shells. **Bioresource Technology**, v.52, p.59-67, 1995.

MARTON, J.M., FELIPE, M.G.A., SILVA, J.B.A.E., PESSOA JR.,A. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. **Analytica**. v. 3, p.45-54, 2003.

MEADOWS, D.G. Champion thrives on eucalyptus: Brazilian mill's plantations power its pulp and paper production. **Tappi Journal**, v.77, n.5, p.51-54, 1994.

MELLO, H. A. Madeira: uma realidade energética. Curso de Extensão Universitária sobre madeira como fonte de energia. **EPEF**. 15p., 1979.

MENDONÇA, R.M.T. **A Biodegradação de *Eucalyptus grandis* pelos fungos *Punctularia artropurpurascens* e *Wolfiporia cocos* como um pré-tratamento para o processo de deslignificação Organosolv-Masat**, 1997, 66f., Tese de mestrado – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Lorena – SP.

MUSSATTO, S.I., ROBERTO, I.C. Evaluation of hydrolysate detoxification with activated charcoal for xylitol production. **Biotechnology Letters**, v.23, n.20, p.1681-1684, 2001.

NEUREITER, M., DANNER, H., THOMASSER, C., SAIDI, B., BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.98-100, p.49-58, 2002.

NIGAM, J.N. Ethanol production from wheat straw hemicellulose hydrolysate by *Pichia stipitis*. **Journal of Biotechnology**, v.87, n.1, p.17-27, 2001.

- NISHIDAWA, N.K., SUTCLIFFE, R., SADDLER, J.N. The effect of wood-derived inhibitors on 2,3 Butanediol production by *Klebsiella pneumoniae*. **Biotechnology and Bioengineering**, v.31, p.624-627, 1988.
- NOGUEIRA, L.A.H., LORA, E.E.S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**, Rio de Janeiro:Editora Interciência, 199p., 2003.
- OLSSON, L., HÄHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. **Enzyme and Microbial Technology**, v.18, p.312-331, 1996.
- PALMQVIST, E., HÄHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v.74, p.25-33, 2000.
- PARAJÓ, J.C., ALONSO, J.L., SANTOS, V. Kinetics of eucalyptus wood fractionation in acetic acid – HCl - water media. **Bioresource Technology**, v.51, p.153-162, 1995.
- PARAJÓ, J.C., DOMÍNGUEZ, H., DOMÍNGUEZ, J.M. Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis. **Bioresource Technology**, v.65, p.191-201, 1998a.
- PARAJÓ, J.C., DOMÍNGUEZ, H., DOMÍNGUEZ, J.M. Biotechnological production of xylitol. Part 2: Operation in culture media made with commercial sugars. **Bioresource Technology**, v.65, 203-212, 1998b.
- PARAJÓ, J.C., DOMÍNGUEZ, H., DOMÍNGUEZ, J.M. Biotechnological production of xylitol - Part 3 : Operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates. **Bioresource Technology**, v.66, p.25-40, 1998c
- PARISI, F. Advances in Lignocellulosics Hydrolysis and in the utilization of the hydrolyzates. In: FIECHTER, A. **Advances in Biochemical Engeneering / Biotechnology**, v.38, p.53-87, 1989.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 5<sup>a</sup>. edição, 1980.

- PESSOA JR, A., MANCILHA, I.M., SATO, S. Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.14, n.3, p.291-297, 1997.
- PHILIPP, P., D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, v.1, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo/Centro Técnico em Celulose e Papel, 1988.
- PRADO, A.C. **Diagnóstico e avaliação do setor florestal brasileiro: exploração florestal madeireira**. Brasília: FUNATURA/IBAMA/ITTO, 1995, 114p.
- ROBERTO, I.C., MUSSATO, S.I., RODRIGUES, R.C.L.B. Dilute-acid hydrolysis for optimization of xylose recovery from rice straw in a semi-pilot reactor. **Industrial Crops and Products**, v.17, p.171-176, 2003.
- ROCHA, G.J.M. **Deslignificação de bagaço de cana de açúcar assistida por oxigênio**. 2000, 136 f., Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos - SP.
- RODRIGUES, R.C.L.B., FELIPE, M.G.A., ALMEIDA e SILVA, J.B., VITOLO, M., GÓMEZ, P.V. The influence of pH, temperature and hydrolyzate concentration on the removal of volatile and nonvolatile compounds from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolyzate treated with activated charcoal before or after vacuum evaporation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.18, n.3, p.299-311, 2001.
- RODRÍGUEZ-CHONG, A., RAMÍREZ, J.A, GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.143-152, 2004.
- RIERA, F.A., ALVAREZ, R., COCA, J. Production of furfural by acid hydrolysis of Corncoobs. **Journal Chemical Biotechnology**, v.50, p.149-155,1991.
- RUGG, B., ARMSTRONG, P., STANTON, R. The New York University continuous acid hydrolysis process: hemicellulose utilization – preliminary data and economics

for ethanol production. In: KLASS, D.L. & EMERT, G.H. **Fuels from biomass and wastes.**, Ann Arbor Science, cap. 16, 1981, 592p.

SAEMAN, J. F. kinetics of wood saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.37, n.1, p.43-52, 1945.

SAEMAN, J. F., Harris, E.E., KLINE, A.A. Analysis of wood sugar. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.17, p.95-99, 1965.

SAKA, S. **Chemical composition and distribution.** Dekker, p. 3-58, 1991.

SANCHEZ, G., PILCHER, L., ROSLANDER, C., MODIG, T., GALBE, M., LIDEN, G. Dilute-acid hydrolysis for fermentation of the bolivian straw material paja brava. **Bioresource Technology**, v.93, p. 249-256, 2004.

SBS – SOCIEDADE BRASILEIRA DE SIVICULTURA. **A sociedade brasileira e seu patrimônio florestal.** São Paulo, 1990. 20p.

SILVA, S.S., FELIPE, M.G.A., MANCILHA, I.M. Factors that affect the biosynthesis of xylitol by xylose-fermenting yeasts. - A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.70-72, p.1-9, 1998.

SINGH, A., MISHRA, P. **Microbial pentose utilization - Current applications in biotechnology.** Elsevier, v.33, 1995, 401p.

SILVA, C.J., ROBERTO, I.C. Improvement of xylitol production by *Candida guilliermondii* FTI 20037 previously adapted to rice straw hemicellulosic hydrolysate. **Letter Applied Microbiology**, v. 32, n.4, p.248-52, 2001.

SUN, Y., CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v.83, p.1-11, 2002.

TAMANINI, C., CANETTIERI, E. V., FELIPE, M.G.A., HAULY, M.C., BERNARDI, F.P. Avaliação da casca de aveia para aproveitamento em processos biotecnológicos. **IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E**

**TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL – ICTR 2004**, 1, **CD-ROM...**, Florianópolis – SC, 2004.

TÉLLEZ-LUIS, S.J., RAMÍREZ, J.A., VÁSQUEZ, M. Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw. **Journal of Food Engineering**, v.52, p.285-291, 2002.

TSAO, G.T. Cellulosic material as a renewable resource. **Process Biochemistry**, v.10, p.12-14, 1978.

TSAO, G.T. LADISCH, M., LADISCH, C., HSU, T.A., DALE, B., CHOU, T. Fermentation substrates from cellulosic materials: production of fermentable sugars from cellulosic materials. In: PERLMAN, D. **Annual Reports on Fermentation Processes**, Academic Press, v.2, cap.1, p.1-21, 1978.

Van ZYL, C., PRIOR, B.A., Du PREEZ, J.C. Production of ethanol from sugar cane bagasse hemicellulose hydrolysate by *Pichia stipitis*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.17,p.357-369, 1988.

VÁSQUEZ, G., ANTORRENA, G., GONZÁLEZ, J. Kinetics of polysaccharide hydrolysis in the acid-catalysed delignification of *Eucalyptus globulus* wood by acetic acid. **Wood Science and Technology**, v.30, p.31-38, 1995.

VÁZQUEZ, F.M., GIRALDO, G.A., ALEJANDRO, L.R.S. **Obtención de furfural a partir de residuos de la industria piñora**. Caja de Ahorros Y.M.P. de Salamanca, Obra Sociocultural, Plaza de los Bandos, Europa Artes Gráficas, S.A. Sánchez Llevot, v.1, 1984. 85p.

VEERARAGHAVAN, R.P., CHAMBERS, R.P., MYLES, M., LEE, Y.Y. Kinetic model and reactor development in hemicellulose hydrolysis. IN: AICHE NATIONAL MEETING, **Proceedings...**, Orlando, 1982.

VILLARREAL, M. L. M., ALMEIDA E SILVA, J. B., CANETTIERI, E.V., FILHO, H.J.I. Avaliação da detoxificação do hidrolisado hemicelulósico de aparas de eucalipto com carvão ativo. IN: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E**

**TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL – ICTR 2004**, 1, **CD-ROM...**, Florianópolis – SC, 2004.

VLASENKO, E.Y., DING, H., LABAVITCH, J.M., SHOEMAKER, S.P. Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw. **Bioresource Technology**, v.59, p.109-119, 1997.

WILSON, J.J., DESCHATELETS, L., NISHIKAWA, N.K. Comparative fermentability of enzymatic and acid hydrolysates of steam-pretreated Aspenwood hemicellulose by *Pichia stipitis* CBS 5776. **Applied Microbiology**, v.31, n.5/6, p.592-596, 1989.

ZHANG, H.R., HE, C.X., LIANG, X.Y., ZENG, J.Z., TANG, F. Bioconversion of hemicellulose hydrolysates for xylitol production. **Sheng Wu Gong Cheng Xue Bao**, v.16, n.3, p.304-307, 2000.

## GLOSSÁRIO

**Angiosperma** – plantas que possuem sementes protegidas pelo fruto.

**ATP** – adenosina trifosfato, fonte de energia principal da célula.

**Bioconversão** – em microbiologia industrial, uso de microrganismos para converter um produto químico agregado em uma forma modificada quimicamente.

**Biomassa** – termo utilizado para designar uma série de materiais orgânicos como árvores, plantas, resíduos agrícolas que podem ser queimados diretamente, ou transformados em outros elementos capazes de serem utilizados como combustíveis, como etanol, metanol, biogás, carvão vegetal, óleos, entre outros.

**Biomassa Florestal** – restos de madeira provenientes da indústria, lenha, resíduos florestais provenientes da limpeza das florestas.

**Biomassa Agrícola** – palha, estrume, casca de arroz, bagaço de cana, trigo, milho, entre outros.

**Biotecnologia** – o uso de organismos vivos para conduzir processo químico definido para aplicação industrial.

**Celulose** – polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. A celulose constitui cerca de 50% da madeira.

**Dicotiledôneas** – grupo de plantas caracterizado por possuírem raízes ramificadas, dentre as quais se destaca uma principal; as folhas têm uma inervação reticulada e as pétalas das flores são organizadas à base dos números de 2 e 5 ou seus múltiplos. Os frutos têm número de lojas à base de 2 e 5; possuem 2 cotilédones que podem funcionar como órgão de reserva.

**Energia de ativação** – mínima energia que os reagentes necessitam para a formação dos produtos. A energia de ativação corresponde a um ganho de energia indispensável para que a reação ocorra.

**Estere** – unidade de volume de madeira, representando o volume de uma pilha de madeira (altura x largura x comprimento).

**Floresta** – entidade biológica formada por um conjunto complexo de formas vegetais interdependentes, que se dispõe em camadas, e cujo elemento dominante é a árvore.

**Florestas Naturais** – são florestas de ocorrência natural, sem que tenha havido intervenção do homem na sua formação.

**Florestas Plantadas** – florestas que receberam intervenção do homem no seu plantio e que geralmente têm finalidade de aproveitamento posterior na forma de lenha, madeira serrada, celulose, papel, carvão vegetal, entre outras.

**Folhosas** – também chamadas latifoliadas ou de folhas largas reúnem todas as espécies florestais pertencentes às angiospermas dicotiledôneas. O eucalipto é um exemplo de espécie folhosa.

**Gimnosperma** – planta que não possui suas sementes protegidas por um fruto.

**Hectare** – unidade de medida de área geralmente usada para demarcação de terras agrícolas. Um hectare equivale a 10.000 m<sup>2</sup>.

**Hemicelulose** – uma mistura de polímero polissacarídeo de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. São polímeros, em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açucare,  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glucose,  $\alpha$ -L-arabinose,  $\alpha$ -D-galactose, ácido  $\beta$ -D-glucourônico, ácido  $\beta$ -D-galactourônico e ácido  $\alpha$ -D-4-Ometilglucourônico.



**Impacto ambiental** – qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais.

**Ligações glicosídicas** – um tipo de ligação covalente que liga unidades de açúcar junto em um polissacarídeo.

**Lignina** – São macromoléculas formadas principalmente por unidades fenilpropano e constituem a segunda mais abundante macromolécula orgânica, depois da celulose. Os precursores primários da biossíntese das ligninas são os álcoois trans-coniferílico (grupo guaiacil), trans-sinapílico (grupo siringil) e trans-para-cumárico (grupo para hidroxifenil). Nas folhosas, como o eucalipto, prevalece o grupo siringil.

**Nanômetro (nm)** – unidade de medida de comprimento de onda da luz visível e ultravioleta ( $\lambda$ ) utilizado nas medidas de absorvância.  $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ , é mil vezes menor que  $1 \mu\text{m}$  e um milhão de vezes menor que  $1 \text{ mm}$ .

**Polissacarídeos** – uma cadeia longa de monossacarídeos (açúcares) ligados por ligações glicosídicas. Quando duas unidades de açúcar (monossacarídeo) estão unidas por ligação glicosídica, a molécula resultante é chamada dissacarídeo. A adição de mais um monossacarídeo renderia um trissacarídeo, muitos monossacarídeos seria oligossacarídeos, e uma cadeia longa de monossacarídeos unidas a ligação glicosídica, é conhecida como polissacarídeo.

**Prefixo D ou L (monossacarídeos)** – refere-se à atividade óptica da substância. Substância opticamente ativas são aquelas que tem propriedade de girar o plano de vibração da luz polarizada. Quando o desvio se dá no sentido horário, a substância opticamente ativa é chamada dextrógira ou dextrorrotatória (D); no sentido anti-horário, é chamado levógira ou levorotatória (L).

**Prefixo  $\alpha$  e  $\beta$  (monossacarídeos)** - na estrutura do anel, o carbono onde ocorre a formação do hemiacetal é denominado “carbono anomérico”, e sua hidroxila pode

assumir 2 formas:  $\alpha$  - quando ela fica para baixo do plano do anel e  $\beta$  - quando ela fica para cima do plano do anel.

**Reflorestamento** – Recomposição de uma área degradada com espécies florestais. O reflorestamento pode ser homogêneo ou misto, com espécies nativas ou exóticas.

**Xilana** – são polissacarídeos com um esqueleto linear formado por unidades de xilose conectadas entre si pelos carbonos 1 e 4, através de ligações beta ( $\beta$ ).