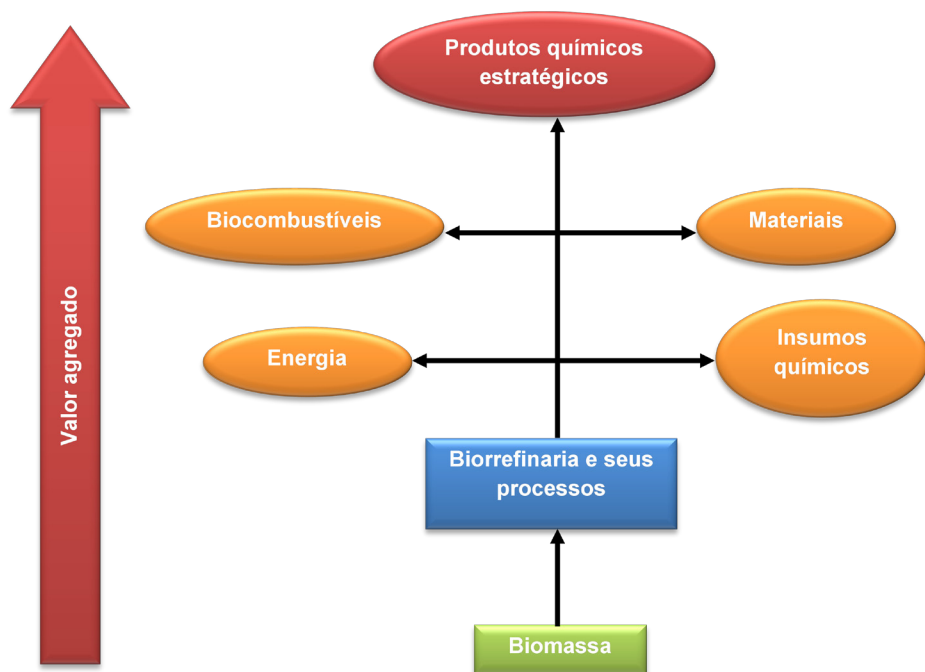


Estratégias para o Uso de Biomassa em Química Renovável



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

Documentos 10

Estratégias para o Uso de Biomassa em Química Renovável

Sílvio Vaz Júnior

Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica, PqEB s/n, Brasília, DF

Fone: (61) 3448-4246

Fax: (61) 3448-1589

www.cnpae.embrapa.br

sac@cnpae.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Secretária-Executiva: Anna Letícia M. T. Pighinelli

Membros: Alice Medeiros de Lima, Larissa Andreani, Leonardo Fonseca Valadares.

Supervisão editorial: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Revisão de texto: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Normalização bibliográfica: Maria Iara Pereira Machado

Editoração eletrônica: Maria Goreti Braga dos Santos

Ilustração da capa: Sílvio Vaz Júnior

1ª edição

1ª impressão (2012): 500 exemplares

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Agroenergia**

V 393 Vaz Junior, Sílvio.

Estratégias para o uso de biomassa em química renovável / por Sílvio Vaz Junior. -- Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012.

38 p. : il. -- (Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177- 4439 ; 10)

1. Cadeias agroenergéticas - potencial econômico - aproveitamento de resíduos e coprodutos. 2. Economia verde - Brasil. 3. Biomassa. 4. Química renovável. 5. Química sustentável. I. Título. II. Série.

CDD 662.88 (22. ed.)

© Embrapa 2012

Autor

Sílvia Vaz Júnior

Químico, doutor em Química Analítica,
pesquisador da Embrapa Agroenergia,
silvio.vaz@embrapa.br

Apresentação

A necessidade de desenvolvimento de novas matérias-primas renováveis para a química, em substituição ao petróleo, tem se mostrado como um desafio estratégico para o século XXI. Neste contexto, o uso dos coprodutos e resíduos das cadeias agroenergéticas pode se consolidar como uma forma de agregar valor econômico às cadeias do etanol, biodiesel, florestas energéticas, e de celulose e papel, além de contribuir para a sustentabilidade dos processos de produção de diferentes tipos de compostos químicos orgânicos, desde detergentes a fármacos.

Os compostos químicos são os produtos com maior potencial de agregação de valor a uma determinada cadeia da biomassa, dada à importância da indústria química convencional e da química fina em diferentes setores da economia, podendo-se destacar compostos que podem ser utilizados como bloco-construtores e intermediários de síntese. Por outro lado, a necessidade de desenvolvimento de processos tecnológicos para a obtenção desses produtos apresenta consideráveis gargalos a serem superados, tanto técnicos, quanto científicos e de mercado.

Esta publicação trata do potencial econômico da utilização da biomassa como matéria-prima para a química, com enfoque nos coprodutos e

resíduos agroenergéticos, mostrando um cenário relacionado com as perspectivas e os desafios para o desenvolvimento de uma “economia verde” brasileira e de uma química renovável.

Manoel Teixeira Souza Júnior
Chefe-Geral

Sumário

Estratégias para o Uso de Biomassa em Química Renovável	9
Introdução	9
Os Coprodutos e Resíduos Agroenergéticos	11
Cadeia do etanol.....	12
Cadeia do biodiesel	14
Outras cadeias	16
As Estratégias de Aproveitamento	17
Processos químicos.....	20
Processos bioquímicos	24
Processos termoquímicos.....	26
Desafios Envolvidos	28
Desafios científicos.....	28
Desafios técnicos	29
Desafios econômicos	29
Considerações Finais	30
Referências	31

Estratégias para o Uso de Biomassa em Química Renovável

Sílvio Vaz Júnior

Introdução

Conceitos como os de biorrefinaria e de química verde enfocam o aproveitamento da biomassa de modo que se criem cadeias de valor similares às daquelas dos derivados do petróleo, porém com menor impacto ao meio ambiente, de forma a contemplar sistemas integrados (matéria-prima, processo, produto e resíduos) sustentáveis, de acordo com parâmetros técnicos que levam em conta, dentre outros aspectos, os balanços de energia e massa e análise do ciclo de vida. Vaz Junior e Damaso (2011) observam a grande sinergia entre as biorrefinarias e a química verde, principalmente no que diz respeito à minimização de resíduos e de impactos ambientais, e na criação de uma “economia verde”. Citando-se como exemplo uma biorrefinaria baseada na cana-de-açúcar como matéria-prima, esta pode integrar em um mesmo espaço físico processos de obtenção de biocombustíveis (etanol), produtos químicos (sucroquímicos), energia elétrica e calor.

Em uma escala de valoração econômica, apresentada na Figura 1, os produtos químicos desenvolvidos a partir da biomassa são os que possuem maior potencial em agregar valor a uma cadeia produtiva agroenergética, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, construção, agronegócio, cosméticos, etc.. Biocombustíveis e materiais estão em um segundo patamar de valoração, seguidos por energia e insumos químicos, como fertilizantes e defensivos agrícolas.

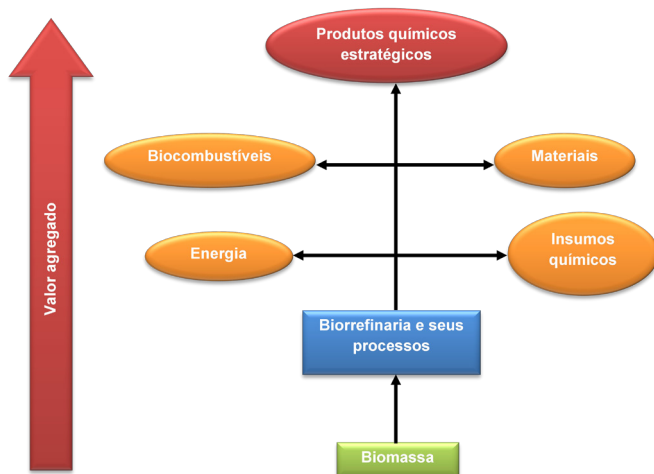


Figura 1. Representação do aproveitamento da biomassa segundo o conceito de biorrefinaria. Fonte: adaptado da Sociedade Ibero-americana para o Desenvolvimento das Biorrefinarias (SOCIEDADE IBEROAMERICANA PARA O DESENVOLVIMENTO DAS BIORREFINARIAS, 2012).

No Brasil, esforços têm sido feitos de modo a se avaliar o potencial econômico da biomassa segundo a visão da utilização de fontes renováveis para uso e desenvolvimento de uma química sustentável nacional (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). Porém, o número de trabalhos voltados exclusivamente para o aproveitamento de resíduos agroindustriais na química é pequeno no

Brasil, excetuando-se aqueles mais voltados para a obtenção de etanol de segunda geração e uso de efluentes, como a vinhaça. É importante destacar que, no caso dos biocombustíveis, o aproveitamento da biomassa agroenergética residual é fundamental para viabilizar a cadeia produtiva.

O cenário econômico para o mercado mundial de produtos químicos envolve valores em torno de USD 100 bilhões ao ano, onde cerca de 3% desse montante diz respeito aos bioprodutos, ou derivados da biomassa, havendo uma estimativa de aumento desta participação total para 25% até o ano 2025 (VIJAYENDRAN, 2010). Estes valores dão uma ideia das possibilidades e dos riscos envolvidos. Para o caso das especialidades químicas e da química fina, a atual participação de renováveis em cerca de 25%, para ambos os seguimentos, poderá chegar a 50%, enquanto que para os polímeros os atuais 10% poderão chegar a 20%, também em 2025 (BIOTECHNOLOGY INDUSTRY ORGANIZATION, 2012).

Este documento trata do potencial econômico do aproveitamento de resíduos e coprodutos de diferentes cadeias agroenergéticas, de modo a apresentar um panorama atual de suas perspectivas e de seus desafios a serem superados para sua incorporação à crescente economia verde nacional, além de contribuir para o desenvolvimento de uma química renovável e sustentável.

Os Coprodutos e Resíduos Agroenergéticos

De modo a facilitar o entendimento, os resíduos são materiais excedentes de um processo produtivo, de baixo ou nenhum valor, enquanto que os coprodutos são compostos químicos de interesse secundário obtidos de uma reação química de um processo, e podem ou não ter valor estratégico.

Os principais resíduos das cadeias agroenergéticas são: lignocelulósicos (bagaço, palha, fibras, cascas, etc.), açúcares residuais ou com alto

conteúdo de impurezas (principalmente sacarose), oleafinas residuais ou também com alto conteúdo de impurezas e outros tipos que são uma mistura dos primeiros, como é o caso da torta da extração de oleaginosas, como soja, mamona e pinhão-manso – os dois últimos casos apresentam compostos tóxicos, como a ricina e os ésteres de forbol, respectivamente, que limitam seu uso (CREPPY et al., 1980; BARAHONA et al., 2010). Devido ao alto conteúdo de lignina, celulose e hemicelulose presente nas plantas (lignina: 18 – 35% m/m; celulose: 40 – 50% m/m; hemicelulose: 10 – 35% m/m) (HON; SHIRASHI, 2001) e às perspectivas de uso destas, os resíduos lignocelulósicos podem ser considerados como uma das fontes de matéria-prima industrial mais promissora quando comparadas às demais. De todo modo, a avaliação final da viabilidade de uso dependerá da indústria interessada, além de fatores como a quantidade e intensidade de produção do resíduo, da legislação ambiental reguladora, necessidade de redução de custos, entre outros.

Quanto aos coprodutos, estes podem ser observados em menor número, cabendo destacar somente a glicerina.

Cadeia do etanol

Na cadeia da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) cerca de 28% m/m da biomassa produzida é bagaço (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2012), o que faz deste o principal resíduo com potencial econômico, seguido da palha e da vinhaça, gás carbônico (CO₂) e álcoois superiores. A Tabela 1 apresenta estes resíduos e suas características.

O bagaço já é frequentemente utilizado na alimentação animal e na produção de bioeletricidade, ou cogeração, de modo que as usinas são autossuficientes quanto ao uso de energia elétrica, vendendo o seu excedente para a rede elétrica (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2012). O uso do bagaço e da palha para a produção de etanol de segunda geração (2G) é um tema que possui grande quantidade de trabalhos publicados na literatura, porém ainda não se tem

uma produção comercial, além de haver gargalos a serem superados como a redução do custo de enzimas e desenvolvimento de leveduras que fermentem as pentoses da hemicelulose (SARKAR et al., 2012). Já a vinhaça tem sido utilizada tanto na geração de biogás quanto na fertirrigação do solo; contudo, é necessário um monitoramento frequente de sua aplicação, devido ao alto conteúdo de íons e matéria orgânica, que podem alterar as propriedades físico-químicas do solo, com as posteriores lixiviação dos íons (NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , etc.) e contaminação da água subterrânea (DA SILVA et al., 2007).

Tabela 1. Resíduos da cadeia do etanol de cana-de-açúcar com potencial econômico.

Resíduo	Constituição principal	Proposta de uso
Bagaço	Lignina, celulose, hemicelulose, inorgânicos e água	Alimentação animal Bioeletricidade via cogeração Compostos químicos renováveis substitutos dos petroquímicos Etanol de segunda geração Materiais alternativos diversos
Palha	Lignina, celulose, hemicelulose, inorgânicos e água	Bioeletricidade via cogeração Compostos químicos renováveis substitutos dos petroquímicos Etanol de segunda geração
Vinhaça (efluente aquoso)	Matéria orgânica solubilizada, sólidos inorgânicos insolúveis, sais inorgânicos solúveis e água	Biogás Fertilizante

Cadeia do biodiesel

Nesta cadeia são consideradas principalmente as plantas oleaginosas, como a soja (*Glycine max*), o dendê (*Elaeis guineensis*), o algodão (*Gossypium spp. L.*), o girassol (*Helianthus annuus*), a mamona (*Ricinus communis*), a macaúba (*Acrocomia aculeata*) e o pinhão-manso (*Jatropha curcas*) – este último ainda em fase experimental para a implantação de sua cultura no país. Apesar das gorduras animais também serem uma matéria-prima para o biodiesel, sua geração de resíduos não é considerada, por ser ela mesma um coproduto animal.

A cadeia do biodiesel, assim como a do etanol, apresenta-se como uma grande geradora de resíduos lignocelulósicos oriundos do esmagamento e da extração de óleo das plantas oleaginosas, além de efluentes aquosos – a soja é a principal matéria-prima, com uma produção de 68,9 milhões de toneladas na safra 2010/2011 e 6,9 milhões de toneladas de óleo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÓLEO VEGETAL, 2012). Suas potencialidades de uso são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Resíduos da cadeia do biodiesel com potencial econômico.

Resíduo	Constituição principal	Proposta de uso
Biomassa lignocelulósica	Lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, inorgânicos e água	Alimentação animal Cobertura do solo Materiais poliméricos
Torta	Lignina, celulose, hemicelulose, compostos orgânicos diversos (proteínas, ésteres, etc.), oleafinas e água	Alimentação animal
POME (efluente aquoso)	Matéria orgânica solubilizada, sólidos inorgânicos insolúveis e solúveis, oleafinas e água	Biogás Biopolímero

A partir da biomassa lignocelulósica (cachos, cascas, fibras, etc.) podem ser obtidas rações para uso na alimentação animal (ABDALA et al., 2008), além da aplicação como cobertura para o solo, de forma a aportar matéria orgânica para a melhoria das propriedades físico-químicas destes (SIMON, 2009). Outro uso em desenvolvimento é a obtenção de materiais poliméricos, principalmente derivados da estrutura da celulose, como nanofibras para aplicações diversas (SATY-ANARAYANA et al., 2009). Já a torta tem largo uso na alimentação animal; ressaltando, novamente, que no caso da mamona e do pinhão-manso a toxicidade limita o seu uso para este fim, apesar do alto conteúdo proteico em ambos os casos, com esforços sendo feitos para a extração dos compostos tóxicos (EMBRAPA, 2012; ABDALA et al., 2008).

O POME (*palm oil mill effluent*), que é o efluente aquoso da produção do biodiesel a partir do dendê, pode ser utilizado para a produção do biogás (composto majoritariamente de gás metano) em biodigestores anaeróbicos (POH et al., 2010), sendo mais recentemente pesquisadas aplicações para a obtenção de biopolímeros, como o PHA (polihidroxi-alcanoato), por meio de processos fermentativos (ZAKARIA, et al., 2010). Cabe ressaltar que este efluente pode apresentar um impacto negativo ao meio ambiente, devido a sua carga elevada de P, C e N, entre outros, e deve ser devidamente tratado antes de seu descarte em corpos d'água (POH et al., 2010).

Quanto aos coprodutos da produção do biodiesel, a glicerina, é o principal deles, podendo ser utilizada como matéria-prima para a obtenção de *commodities* químicas, polímeros e antioxidantes, o que depende em grande parte do desenvolvimento e da aplicação de catalisadores químicos (MOTA et al., 2009). A glicerina é utilizada em grande quantidade pela indústria farmacêutica na formulação de cosméticos, shampoos e sabonetes, e como excipiente. Porém, existe um grande excedente devido ao aumento da oferta em função do aumento da produção de biodiesel – a produção de 90 m³ de biodiesel leva à produção de 10 m³ de glicerina, com uma estimativa de circulação no

mercado nacional de cerca de 250 mil toneladas ao ano (FAIRBANKS, 2009). Esta glicerina tem um alto custo de purificação quando se destina a usos mais nobres, como o farmacêutico e o cosmético.

Outras cadeias

As cadeias de celulose e papel e das florestas energéticas também devem ser consideradas, apesar da primeira ser a que gera mais resíduos, sobretudo efluente líquido (licor negro) e não estar diretamente ligada ao uso agroenergético. A segunda é diretamente utilizada como fonte de matéria-prima para a produção, principalmente, de lenha e carvão (FLORESTAS..., 2009), com seus resíduos podendo ser utilizados para a produção de etanol de segunda geração (MABEE et al., 2011), produção de painéis e compensados e reposição de matéria orgânica no solo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, 2012; MONTEIRO et al., 2010); as florestas energéticas brasileiras são cultivadas em 6,5 milhões de hectares, sendo constituídas, na grande maioria, por *Eucalyptus* e *Pinus* (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, 2011).

Segundo Cortez et al. (2008), no Brasil são geradas 50 milhões de toneladas/ano de resíduos florestais e 2,9 milhões de toneladas/ano de resíduos sólidos industriais, entre eles serragens, o que leva à disponibilidade potencial de cerca de 53 milhões de toneladas/ano de resíduos da exploração da biomassa para aproveitamento em biorrefinarias. Também de acordo com Cortez et al. (2008), a indústria de papel e celulose gera de 2,5 a 2,8 toneladas de licor negro por tonelada de celulose obtida, sendo a lignina o principal constituinte após a água. Cabe destacar que o licor negro, principalmente o originado do processo Kraft, é uma das principais fontes de poluição da indústria química mundial, devido à presença de compostos sulfurados e organoclorados, dioxinas e furanos, particulados, NO_x , entre outros, os quais podem comprometer gravemente a qualidade da água superficial e do ar (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2008).

A utilização do licor negro se dá, principalmente, para a recuperação da lignina e seu posterior uso na geração de energia pela combustão. No entanto, outros usos mais nobres para o licor estão sendo buscados, como o desenvolvimento de resinas poliméricas, a partir do *cracking* catalítico da lignina presente no mesmo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2012a).

As Estratégias de Aproveitamento

Como pôde ser observado na Figura 1, ao nos referirmos a uma biorrefinaria, estamos nos referindo às tecnologias e processos utilizados para a transformação da biomassa nos cinco tipos de produtos apresentados (energia, insumos químicos, biocombustíveis, materiais e produtos químicos de alto valor). As tecnologias são compiladas em tipos de processos, que podem ser químicos, bioquímicos ou termoquímicos.

A Tabela 3 apresenta uma descrição de produtos-alvo de alto valor agregado que podem ser obtidos a partir de resíduos e coprodutos agroenergéticos utilizando-se diferentes processos de conversão voltados, sobretudo, para a síntese orgânica. Nesta tabela podem ser observados somente os bloco-construtores e produtos finais para uso, os quais foram definidos segundo as características da biomassa brasileira, dados da literatura científica internacional e nacional, e demanda das indústrias químicas e correlatas nacionais.

É possível notar que mesmo com os esforços louváveis de instituições como o DOE-NREL (*U.S. Department of Energy – National Renewable Energy Laboratory*) em P&D e no levantamento de produtos e rotas potenciais, a maioria dos compostos “verdes”, e que poderão vir a ser obtidos dos resíduos agroenergéticos, ainda não alcançaram a etapa de produção industrial – ao menos é o que pode ser observado na literatura especializada e na mídia. Um bom exemplo é o ácido succínico: tido como uma das principais oportunidades para compostos químicos renováveis, devido à sua grande possibilidade de aplicação como bloco-construtor (UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE, 2004), ainda não se tem uma rota de síntese consolidada, mesmo

com o grande número de publicações e patentes. Neste contexto, é importante avaliar cada molécula segundo o cenário econômico brasileiro, a partir de dois aspectos: i) a indústria química brasileira importa quase que em sua totalidade compostos de alto valor de uso, principalmente, na química fina, não havendo ainda tecnologia nacional desenvolvida que possa inverter o déficit deste setor (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2012b); ii) a necessidade de intermediários de síntese, principalmente para fármaco-químicos (DE OLIVEIRA, 2005), pode se tornar mais interessante do que a busca por bloco-construtores, contrariando o que se vê no cenário internacional.

Tabela 3. Compostos-alvo identificados como de alto potencial, a serem obtidos de resíduos e coprodutos.

Composto-alvo	Precursor	Tipo de rota	Status	Ref.
Ácido acrílico	Glicerina	Síntese orgânica	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Mota et al. (2009)
Ácido 2,5-furandicarboxílico	Glucose da celulose	Síntese orgânica Síntese bioquímica via fermentação	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Tong et al. (2011)
Ácido succínico	Xilose da hemicelulose	Síntese bioquímica via fermentação	Em desenvolvimento: melhoria de microrganismos e otimização de rendimento	Gallezot (2012); Bozell; Petersen (2010)

Continua...

Tabela 3. Continuação

Composto-alvo	Precursor	Tipo de rota	Status	Ref.
Antioxidantes	Glicerina Lignina	Síntese orgânica <i>Cracking</i> catalítico	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Mota et al. (2010); Vinardell et al. (2008)
Derivados da celulose (ácidos, ésters, nitratos, éters, etc.)	Celulose	Síntese orgânica	Processos industriais estabelecidos	Ali et al. (2005)
Etanol de segunda geração	Glucose da celulose Xilose da hemicelulose	Síntese bio-química via fermentação	Em desenvolvimento: melhoria de enzimas e microrganismos, otimização de rendimento e redução de custo	Nakashima et al. (2011)
Fenóis	Lignina	<i>Cracking</i> catalítico	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Horáček et al. (2012)
Furfural	Xilose da hemicelulose	Síntese orgânica	Processo industrial estabelecido: com necessidade de melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Gallezot (2012)

Continua...

Tabela 3. Continuação

Composto-alvo	Precursor	Tipo de rota	Status	Ref.
Gás de síntese (CO + H ₂)	Biomassa lignocelulósica	Gaseificação	Processo industrial estabelecido: com necessidade de otimização de rendimento, entre outros	Akay; Jordan (2011)
5-Hidroximetil-furfural	Celulose	Síntese orgânica	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Tong et al. (2011)
Ligninas sulfonadas	Lignina	Síntese orgânica	Processos industriais estabelecidos	Hocking (2005)
Xilitol	Xilose da hemicelulose	Síntese orgânica	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Climent et al. (2011)

Processos químicos

Os processos químicos de conversão baseiam-se em reações químicas e, na maioria das vezes, um componente da biomassa é extraído e purificado, sendo posteriormente utilizado como reagente de partida em uma rota sintética, que frequentemente utiliza-se de catalisadores para o aumento do rendimento do produto de interesse e para a diminuição dos tempos de reação. Assim, é possível notar que vários aspectos da química verde, como o uso de catalisadores e a redução da geração de resíduos, podem ser aqui aplicados, sendo que o primeiro aspecto pode se tornar um item extremamente estratégico para este tipo de processo.

No caso do aproveitamento da celulose e da hemicelulose do resíduo lignocelulósico, deve-se antes obter estes polímeros e os seus açúcares constituintes, destacando-se a glicose (hexose) e a xilose (pentose), respectivamente, para a posterior obtenção de moléculas de interesse industrial (KAMM et al., 2006). Para o caso da lignina, o que se busca inicialmente é a quebra de sua estrutura molecular, de modo a liberar, principalmente, compostos fenólicos, os quais poderão ser testados, por exemplo, como monômeros em rotas de preparação diversas – a formação de compostos não polares também poderá ser obtida após esta quebra estrutural, o que dependerá dos tipos de reação e catalisadores. No caso da glicerina, que é um triálcool, esta pode ser utilizada como molécula precursora na obtenção, por exemplo, do ácido acrílico, que pode ser utilizado como monômero para a produção de polímeros, adsorventes, entre outros (MOTA et al., 2009).

A obtenção de compostos bloco-construtores, que originam um grande número de outros compostos de interesse econômico, e de intermediários de síntese, que podem ser utilizados em química fina, é a abordagem usual para os projetos de P&D (UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE, 2004; BOZELL; PETERSEN, 2010; UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE, 2007). Compostos bloco-construtores, como o furfural e o xilitol (oriundos da xilose constituinte da hemicelulose) e hidroximetilfurfural (oriundo da glicose), entre outros, podem adicionar grande valor aos carboidratos (BOZELL; PETERSEN, 2010; KAMM et al., 2006; VAZ JUNIOR, 2011), com o mesmo podendo-se estender aos derivados da lignina e da glicerina, como já citado na Tabela 3.

A Figura 2 ilustra de uma forma simplificada a aplicação dos processos químicos no desenvolvimento de tecnologias de aproveitamento de coprodutos e resíduos. Inicialmente, o resíduo da biomassa deverá passar por uma caracterização química completa, que visa determinar sua constituição química, além de algumas propriedades físico-químicas que sejam de interesse. Em seguida, tem-se o pré-tratamento do resíduo, quando este for necessário, o que permitirá a separação da

molécula precursora de interesse, e caso esta não possua a pureza adequada, realiza-se uma etapa de purificação. Com a obtenção da molécula precursora, parte-se para a etapa de síntese orgânica, na qual estão envolvidas a procura pelos melhores catalisadores (*screening* de catalisadores diversos: heterogêneos inorgânicos, e homogêneos inorgânicos e enzimáticos) e a abordagem adequada para o desenho das rotas de síntese. Após a síntese do produto-alvo, como um composto bloco-construtor, este deverá ser devidamente identificado quanto à sua estrutura química e pureza. Feita a identificação química, parte-se para a etapa de estudo do potencial do produto-alvo e de sua rota de síntese, e quando estes apresentam potencial industrial, a próxima etapa é o escalonamento visando à produção industrial. Caso produto e rota não apresentem viabilidade econômica, pode-se reiniciar a busca por uma nova molécula precursora, por um novo produto-alvo ou por ambos.

Cabe comentar o desenvolvimento e uso de catalisadores para esses processos, dada a importância dos primeiros para melhoria de rendimentos e seletividades - considerando a enantioseletividade, a regioseletividade e a estereoseletividade. As zeólitas têm sido aplicadas na glicolização, oxidação, hidrólise e pirólise de carboidratos e hidrogenação da glicerina (RAUTER et al., 2010; MOTA et al., 2009), e no *cracking* de ligninas (ZAKZESKI et al., 2010). Os metais (sais solúveis e insolúveis, e complexos) têm sido aplicados em catálise heterogênea (Ni, Pd/C, Ru/C, Co-Mo, Ni-Mo, Ru/Al₂O₃, etc.) para a redução de ligninas e de glicerina (ZAKZESKI et al., 2010; BOZELL; PETERSEN, 2010); complexos metálicos de V, Mn, Co, Pd, Fe, Re e Cu, como catalisadores homogêneos e heterogêneos para a oxidação de amido e celulose, entre outras reações (COLLINSON; THIELEMANS, 2010). Já as enzimas extraídas e purificadas, como celulase, β -glucosidase e xilanase, são largamente utilizadas na hidrólise da celulose e da hemicelulose (SARKAR et al., 2012).

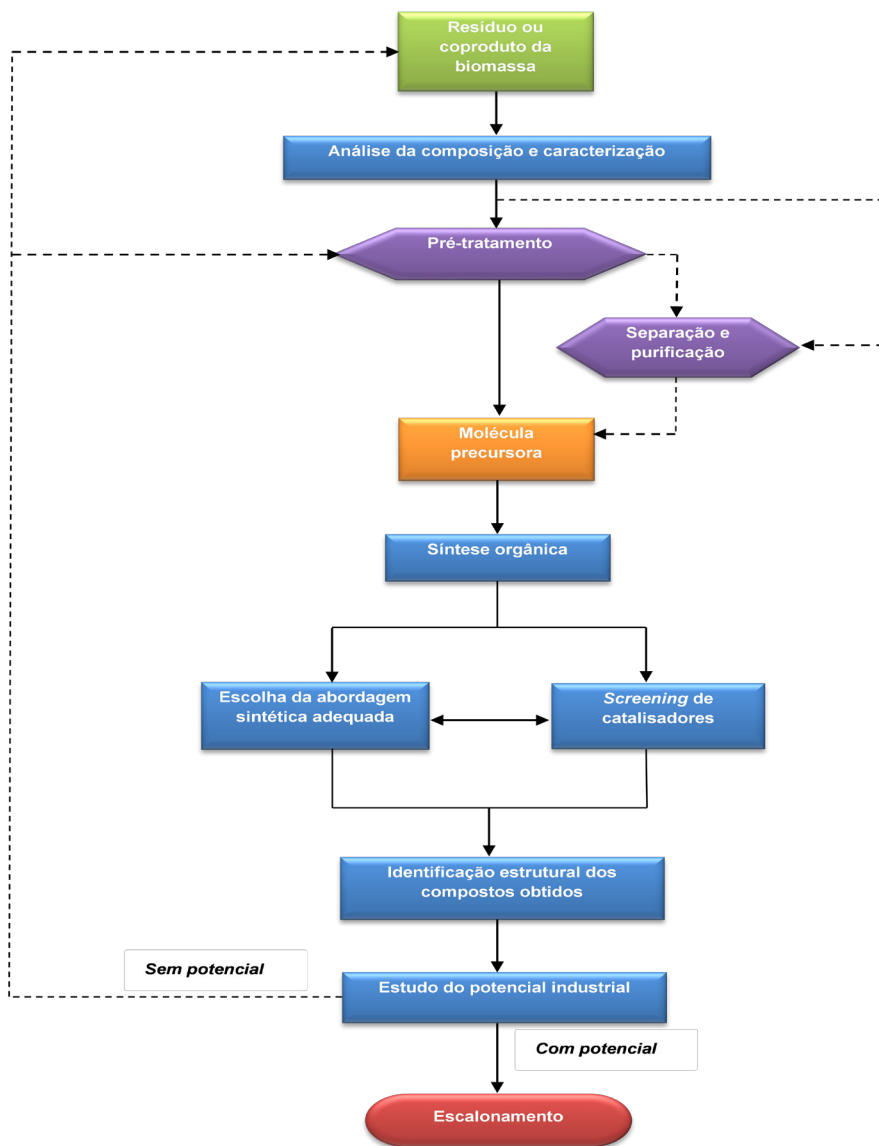


Figura 2. Fluxograma simplificado do desenvolvimento de moléculas a partir da aplicação de processos químicos para aproveitamento de resíduos ou coprodutos.

Processos bioquímicos

Os processos bioquímicos têm grande similaridade com os processos químicos no que diz respeito às etapas de análise composicional e caracterização dos resíduos ou coprodutos, pré-tratamento (quando necessário), identificação estrutural e estudo do potencial industrial. Contudo, as principais particularidades deste tipo de processo dizem respeito ao uso de microrganismos, como fungos, bactérias, leveduras e microalgas, os quais possuem mecanismos bioquímicos que permitem a síntese de compostos-alvo, sejam eles bloco-construtores, intermediários de síntese ou compostos que tenham uma aplicação direta, como um tensoativo.

Na Figura 3 é ilustrada a aplicação desses processos.

Assim como para os processos químicos, o resíduo da biomassa deverá passar por uma análise composicional e uma caracterização química completa, que visam determinar sua constituição química, além de propriedades físico-químicas de interesse. Em seguida, tem-se o pré-tratamento do resíduo, quando este for necessário, o que permitirá a disponibilização do meio para a metabolização por parte de microrganismos. Parte-se, então, para a etapa principal, que é geralmente a fermentação, na qual estão envolvidas a procura pelos melhores microrganismos (etapa de *screening*) e a abordagem adequada para o desenho das rotas de produção – em alguns casos necessita-se de aplicação de técnicas de biologia molecular e de engenharia genética. Após a síntese bioquímica do produto-alvo, este deverá ser separado do meio (etapa de *downstream*) e devidamente identificado quanto à sua estrutura química e pureza. Feita a identificação química, parte-se para a etapa de estudo do potencial do produto obtido e de sua rota de síntese bioquímica, e quando estes apresentam potencial industrial, a próxima etapa é o escalonamento visando à produção industrial. Caso produto e rota não sejam de interesse industrial, pode-se reiniciar a busca por uma nova molécula precursora, por um novo produto-alvo ou composto-alvo, ou por ambos.

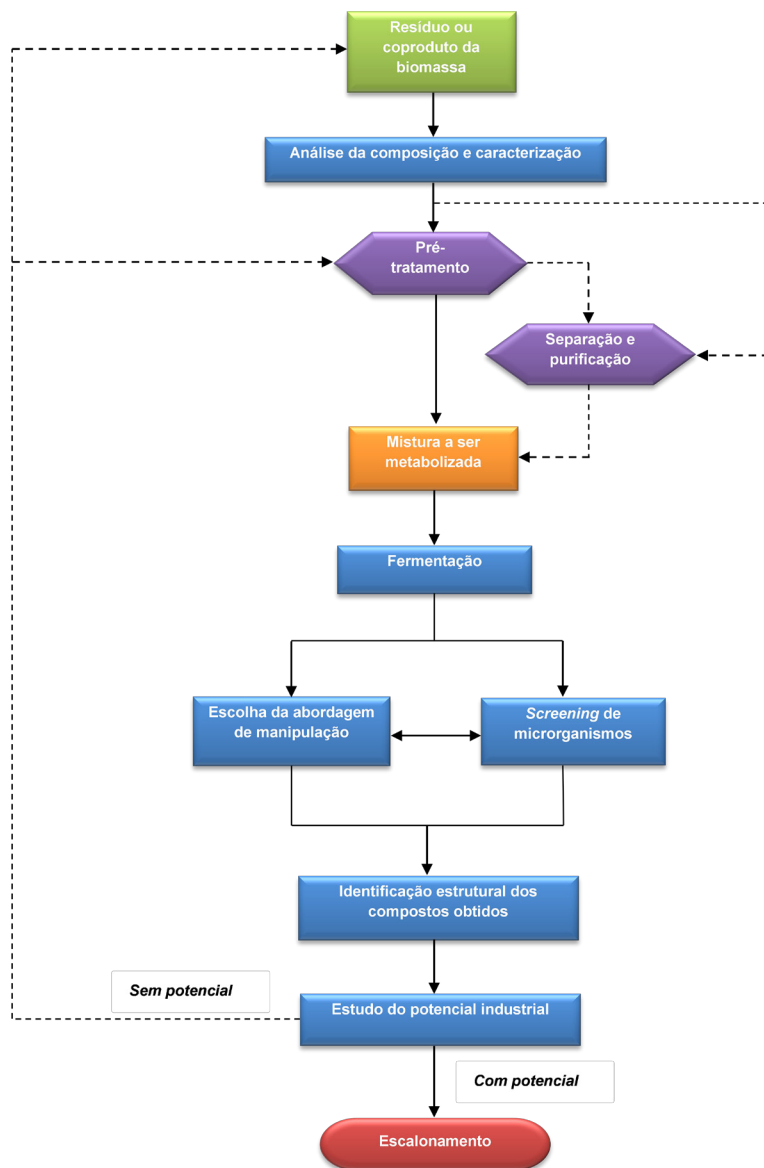


Figura 3. Fluxograma simplificado do desenvolvimento de moléculas a partir da aplicação de processos bioquímicos para aproveitamento de resíduos ou coprodutos

Quanto aos microrganismos utilizados nos bioprocessos, pode-se destacar a levedura *Saccharomyces cerevisiae* para a fermentação de glicose a para produção de etanol (1G e 2G) (SARKAR et al., 2012), as bactérias *Escherichia coli* para a metabolização da glicose e produção do 1, 3-propanodiol, *Clostridium acetobutylicum* pela fermentação do glicerol também para a produção de 1, 3-propanodiol, *Lactobacillus delbrueckii* para a produção de ácido láctico via fermentação da glicose, e *Anaerobiospirillum succiniciproducens* para a produção de ácido succínico através da fermentação de açúcares (pentoses e hexoses) (BOZELL; PETERSEN, 2010). Contudo, apesar do alto potencial de obtenção de compostos, é um tanto quanto difícil considerar os bioprocessos como substitutos dos processos químicos, já que os primeiros dificilmente possibilitarão rendimentos e purezas possibilitadas pelos segundos, devendo-se pensar em uma sinergia entre eles – principalmente quando se pensa no conceito de biorrefinaria.

Processos termoquímicos

Assim como os processos químicos e bioquímicos, as etapas de caracterização dos resíduos, a identificação estrutural e o estudo do potencial industrial são comuns. Contudo, a principal característica desses processos diz respeito ao uso de energia térmica com ou sem oxidação em presença de O_2 , que leva à combustão, à carbonização, à pirólise (rápida ou lenta), à torrefação e à gaseificação, fornecendo diferentes produtos. Os principais produtos destes processos são:

- i) carbonização: carvão para produção de energia térmica e para redução metálica na siderurgia (SATER et al., 2011);
- ii) combustão: energia térmica e elétrica (NUSSBAUMER, 2003);
- iii) gaseificação: gás de síntese ($CO + H_2$) a ser utilizado em síntese orgânica de várias moléculas de uso na indústria química (AKAY; JORDAN, 2011);
- iv) pirólise rápida: bio-óleo e bio-carvão (ou *bio-char*), a serem utilizados como substituto de combustíveis fósseis e no aporte de matéria orgânica ao solo (QU et al., 2011);
- v) torrefação ou pré-carbonização: briquetes para produção de energia térmica (FELFLI et al., 2012).

Como visto na Tabela 3, a gaseificação é o processo termoquímico que pode adicionar maior valor ao resíduo da biomassa, já que a partir do gás de síntese (*syngas*) obtêm-se diversos compostos químicos de origem renovável, alternativos aos petroquímicos.

Na Figura 4 é também ilustrada a aplicação dos processos termoquímicos.

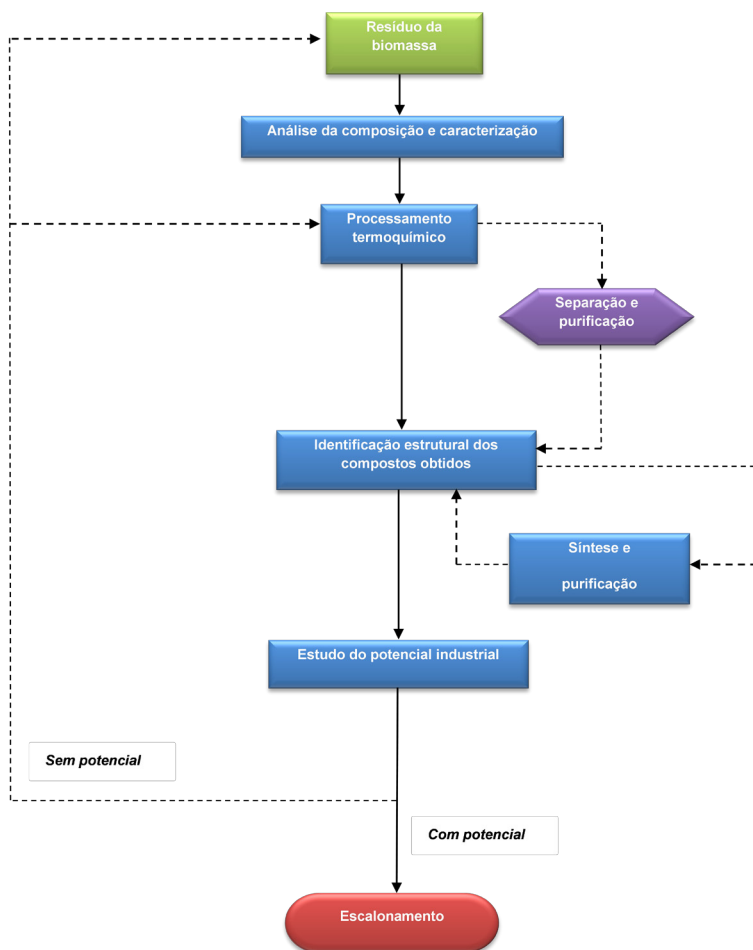


Figura 4. Fluxograma simplificado do desenvolvimento de moléculas a partir da aplicação de processos termoquímicos para o aproveitamento de resíduos.

Assim como para os dois tipos anteriores de processos, o resíduo da biomassa deverá passar por uma etapa de análise composicional e de caracterização química completa, que visa determinar sua constituição química, além de propriedades físico-químicas que sejam de interesse. Em seguida, tem-se o processamento termoquímico do resíduo – há, em alguns casos, a necessidade de purificação das moléculas obtidas. Após a obtenção do produto-alvo, este deverá ser devidamente identificado quanto à sua estrutura química e pureza. Existe a possibilidade de utilizar um produto-alvo termoquímico como precursor de outras moléculas de maior valor agregado via síntese química, como é o caso do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) que é utilizado como reagente na síntese de várias moléculas orgânicas de interesse industrial, como hidrocarbonetos combustíveis, por meio da reação de Fisher-Tropsch (GÖKALP; LEBAS, 2004). Feita a identificação química, parte-se para a etapa de estudo do potencial do produto obtido e de sua rota envolvida, e quando estes apresentam potencial industrial, a próxima etapa é o escalonamento visando à produção industrial. Caso produto e rota não sejam de interesse industrial, pode-se reiniciar a busca por uma nova molécula, por um novo produto-alvo, ou por ambos.

Desafios Envolvidos

Como já comentado, muitos dos produtos-alvo aqui apresentados são objeto de extensa produção literária nas áreas de Química Orgânica, Biotecnologia e Engenharia Química. Porém, na maioria das vezes não se têm processos estabelecidos para a sua produção industrial, o que aponta para a existência de desafios de caráter científico, caráter técnico e de caráter econômico.

Desafios científicos

Os desafios científicos envolvem a criação de ambientes acadêmicos e industriais propícios para o desenvolvimento de mão-de-obra especializada, o que envolve formação e qualificação em nível técnico, de graduação, de especialização, de mestrado, de doutorado e de pós-doutorado. Isso demanda uma visão estratégica do setor público e da iniciativa privada, com uma parceria constante entre ambos os atores.

Outro desafio científico a ser superado diz respeito ao desenvolvimento de conhecimento nacional e não somente a importação de tecnologias, como é frequente no Brasil. Esta é uma questão que define um país como um *player* efetivo no cenário ou como um país secundário do ponto de vista de conhecimento de alto valor, ou que só produza e exporte matérias-primas e *commodities*.

Desafios técnicos

Os desafios técnicos envolvem o desenvolvimento ou a melhoria de tecnologias que permitam o escalonamento dos processos desenvolvidos em laboratório, como métodos de separação, otimização de processos, eficiência energética, entre outros.

A não superação deste tipo de desafio pode inviabilizar a produção de uma determinada molécula que possa apresentar um grande potencial de mercado em sua etapa de P&D. Portanto, uma etapa bem planejada de P&D deve ter um apoio tecnológico à devida altura, de modo a poder tornar a escala laboratorial possível de alcançar a escala industrial.

Desafios econômicos

Um dos principais desafios econômicos diz respeito à captação e ao aporte de recursos nos projetos de P&D&I e, posteriormente, nos projetos de demonstração de tecnologias.

Projetos industriais geralmente têm que captar recursos dentro ou fora de suas organizações. No Brasil o aporte de *seed money* e de *venture capital*, recursos comumente utilizados para negócios de alto risco, ainda é bastante tímido, necessitando um maior estímulo por parte das agências de financiamento, como Finep e BNDES, em parceria com investidores privados – isto já vem sendo feito pelas duas instituições; porém, necessita-se de maior agilidade.

Quanto à captação de recursos junto a instituições de fomento como CNPq e fundações estaduais de apoio à pesquisa, a descontinuidade na aplicação de orçamentos e o atraso na liberação de recursos aprovados têm sido os maiores entraves para a execução dos projetos. Existe,

ainda, a necessidade de uma maior aproximação entre estas instituições de pesquisa e a iniciativa privada, de modo a facilitar as ações de transferência de conhecimento.

A ascensão e o possível declínio dos produtos químicos ditos “verdes” também é algo a ser considerado no planejamento orçamentário de projetos de desenvolvimento ou de produção de compostos renováveis, já que cenários internacionais anteriores da indústria química apontam para o cuidado em relação a fatores externos de mercado (BIOTECHNOLOGY INDUSTRY ORGANIZATION, 2012).

Considerações Finais

Buscou-se mostrar o grande potencial econômico dos resíduos e co-produtos da biomassa agroenergética para a química renovável nacional. Este potencial em grande parte é atribuído à possibilidade de desenvolvimento de moléculas de compostos para a química fina e química convencional, como é o caso dos bloco-construtores e dos intermediários de síntese.

Quando são avaliados produtos-alvo apontados como potenciais em outras regiões do mundo, nota-se que nem sempre estes refletem as necessidades brasileiras, justificando a utilização de informações próprias obtidas em estudos realizados no Brasil, de forma a melhor direcionar, para o cenário nacional, o planejamento técnico-científico e o planejamento financeiro.

Os processos de conversão químicos, bioquímicos e termoquímicos são fundamentais para a exploração de todo o potencial acima comentado. Porém, ainda são necessárias fortes ações visando ao desenvolvimento de tecnologias nacionais, que compreendem, principalmente, pré-tratamentos, rotas de síntese, catalisadores, microrganismos e equipamentos.

Desafios científicos, técnicos e econômicos deverão ser superados em conjunto entre governo e iniciativa privada, o que permitirá tornar a biomassa uma alternativa viável para manter a qualidade de vida e a qualidade ambiental da sociedade brasileira.

Referências

ABDALLA, A. L.; DA SILVA-FILHO, J. C.; DE GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 37, p. 260 - 268, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÓLEO VEGETAL. **Complexo soja – balanço oferta/demanda**. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/balanco_br.html>. Acesso em: jun. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Encontro anual da indústria química 2011**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/enaiq2011/>>. Acesso em: jun. 2012a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **A indústria química em 2011**. Disponível em: Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/enaiq2011/apr/A_industriaquimica_2011_ff.pdf>. Acesso em: jun. 2012b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Principais indicadores do setor de florestas plantadas, 2012**. Disponível em < <http://www.abraflor.org.br/>>. Acesso em: jul. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2011 - ano base 2010, 2011**. Brasília, DF, 2011.

ALI, M. F.; EL ALI, B. M.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of industrial chemistry – organic chemistry**. New York: McGraw-Hill, 2005. 661 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Biomassa 5**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa%282%29.pdf>>. Acesso em: jun. 2012.

AKAY, G.; JORDAN, C. A. Gasification of fuel cane bagasse in a down-draft gasifier: influence of lignocellulosic composition and fuel particle size on syngas composition and yield. **Energy and Fuels**, Washington, v. 25, p. 2274 - 2283, 2011.

BARAHONA, E.; DÍAZ, P.; CASTELLANO, V.; ANADÓN, A. Toxicological profile by *Jatropha curcas* L. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 196, p. S287, 2010.

BIOTECHNOLOGY INDUSTRY ORGANIZATION. **Biobased chemicals and products: a new driver for green jobs**. Disponível em: <<http://www.bio.org/articles/biobased-chemicals-and-products-new-driver-green-jobs>>. Acesso em: jun. 2012.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's Top 10 revisited. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 12, p. 539 - 554, 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Química verde no Brasil: 2010 – 2030, 2010**. Brasília, DF: CGEE, 2010. 438 p. il.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia técnico-ambiental da indústria de papel e celulose**. São Paulo, 2008. 49 p.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals. **Chemical Reviews**, Washington, v. 111, p. 1072 - 1133, 2011.

COLLINSON, S. R.; THIELEMANS, W. New materials focusing on starch, cellulose and lignin. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 254, p. 1854 - 1870, 2010.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. p. 15-29.

CREPPY, E.-E.; LUGNIER, A. A. J.; DIRHEIMER, G. Isolation and properties of two toxic tryptic peptides from ricin, the toxin of *Ricinus communis* L. (castor bean) seeds. **Toxicon**, Amsterdam, v. 18, p. 649 - 660, 1980.

DA SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, p. 108 - 114, 2007.

DE OLIVEIRA, N. B. Inovação e produção na química fina. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. S79 - S85, 2005.

EMBRAPA. **Torta do pinhão manso destoxificada pode ser opção para ração animal**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2009/agosto/3a-semana/torta-do-pinhao-manso-destoxificada-pode-ser-opcao-para-racao-animal/>>. Acesso em: jun. 2012.

FAIRBANKS, M. Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações.

Química e Derivados, São Paulo, n. 487, p. 12 - 24, 2009.

FELFLI, F. E. F.; LUENGO, C. A.; SOLER, P. B. Torrefação de biomassa: características, aplicações e perspectivas. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings online**. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200003&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: jun. 2012.

FLORESTAS energéticas: inovação para sustentabilidade. [Brasília, DF]: Embrapa Agroenergia; [Colombo]: Embrapa Florestas, [2009]. 11 p.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, London, v. 41, p. 1538 - 1558, 2012.

GÖKALP, I.; LEBAS, E. Alternative fuels for industrial gas turbines (AFTUR). **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 24, p. 1655 - 1663, 2004.

HOCKING, M. B. **Handbook of chemical technology and pollution control**. (3rd Ed.) San Diego: Academic Press, 2005. 801 p.

HON, D. N.-S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. (2nd Ed.) New York: Marcel Dekker, 2001. 914 p.

HORÁČEK, J.; HOMOLA, F.; KUBIČKOVÁ, I.; KUBIČKA, D. Lignin to liquids over sulfided catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 179, p. 191 - 198, 2012.

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. **Biorefineries**: industrial processes and products: status quo and future directions. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 1. 406 p.

MABEE, W. E.; MCFARLANE, P. N.; SADDLER, J. N. Biomass availability for lignocellulosic ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 35, 2011, p. 4519 - 4529.

MONTEIRO, K. F. G.; KERN, D. C.; RUIVO, M. L. P.; RODRIGUES, T. E.; COMETTI, J. L. S. Uso de resíduos de madeira como alternativa de melhorar as condições ambientais em sistema de reflorestamento. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 40, p. 409 - 414, 2010.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Glicerol-química: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 639 - 648, 2009.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; ROSENBACH-JR., N.; COSTA, J.; DA SILVA, F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. **Energy and Fuels**, Washington, v. 24, p. 2733 - 2736, 2010.

NAKASHIMA, K.; YAMAGUSHI, K.; TANIGUSHI, N.; ARAI, S.; UAMADA, R.; KATAHIRA, S.; IASHIDA, N.; TAKAHASHI, H.; OGINO, C.; KINDO, A. Direct bioethanol production from cellulose by the combination of cellulase-displaying yeast and ionic liquid pretreatment. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, p. 2948 - 2953, 2011.

NUSSBAUMER, T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. **Energy and Fuels**, Washington, v. 17, p. 1510 - 1521, 2003.

POH, P. E.; YONG, W.-J.; CHONG, M. F. Palm oil mill effluent (POME) - characteristic in high crop season and the applicability of high-rate anaerobic bioreactors for the treatment of POME. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 49, p. 11732 - 11740, 2010.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, p. 10424 - 10433, 2011.

RAUTER, A. P.; XAVIER, N. M.; LUCAS, S. D.; SANTOS, M. Zeolites and other silicon-based promoters in carbohydrate chemistry. In: HORTON, D. (Ed.). **Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry**. Amsterdam: Academic Press, 2010. v. 63.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 37, p. 19 - 27, 2012.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam, v. 34, p. 982 - 1021, 2009.

SATER, O.; DE SOUZA, N. D.; DE OLIVEIRA, E. A. G.; ELIAS, T. F.; TAVARES, R. Estudo comparativo da carbonização de resíduos agrícolas e florestais visando à substituição da lenha no processo de secagem de grãos de café. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 58, p. 717 - 722, 2011.

SIMON, J. **Culturas bioenergéticas: produção de biomassa, decomposição e liberação de nitrogênio dos resíduos culturais**. 2009. 51 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

SOCIEDADE IBEROAMERICANA PARA O DESENVOLVIMENTO DAS BIORREFINARIAS. **Brochura**. Disponível em: <<http://www.siadeb.org/pt/BrochuraSIAD-PT.pdf>>. Acesso em: jun. 2012.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 385, p. 1 - 13, 2011.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **O bagaço de cana como alternativa energética**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/opinioao/show.asp?msgCode={46B20D1D-D55C-4E4B-8D13-4919DOFB6F67}>>. Acesso em: jun. 2012.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE. **Top value added chemicals from biomass**: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Springfield, VA, 2004. v. 1.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE. **Top value added chemicals from biomass**: results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Springfield, VA, 2007. v. 2.

VAZ JUNIOR, S. (Ed.). **Biorrefinarias**: cenários e perspectivas. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. 175 p.

VAZ JUNIOR, S.; DAMASO, M. C. S. Conclusões do simpósio e perspectivas para as biorrefinarias no Brasil. In: VAZ JUNIOR, S. (Ed.). **Biorrefinarias**: cenários e perspectivas. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. p. 169-175.

VINARDELL, M.P.; UGARTONDO, V.; MITJANS, M. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 27, p. 220 - 223, 2008.

VIJAYENDRAN, B. J. Bio products from bio refineries – trends, challenges and opportunities. **Business Chemistry**, Münster, v. 7, p. 109 - 115, 2010.

ZAKARIA, M. R.; ARIFFIN, H.; JOHAR, N. A. M.; ABD-AZIZ, S.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M. A. Biosynthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymer from wild-type *Comamonas* sp. EB172. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 95, p. 1382 - 1386, 2010.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIJUS, A. L.; WECK-HUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical and Reviews**, Washington, v. 110, p. 3552 - 3599, 2010.