

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

Biomassa **para Química Verde**

Sílvio Vaz Júnior
Editor Técnico

Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

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

CEP: 70770-901

Caixa Postal: 40.315

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: Lorena Costa Garcia

Membros: Eduardo Fernandes Formighieri, João Ricardo Moreira de Almeida, Larissa Andreani, Leonardo Fonseca Valadares, Maria Iara Pereira Machado

Supervisão editorial: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Revisão de texto: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Normalização bibliográfica: Maria Iara Pereira Machado

Fotos da capa: Sergey Yarochkin/Fotolia, MK/Fotolia

Capa, projeto gráfico, editoração eletrônica: Athalaia Gráfica e Editora

Tratamento de ilustrações: Paulo Roberto Pinto

1ª edição

1ª impressão (2013): 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

B 615 Biomassa para química verde / editor-técnico, Sílvio Vaz Júnior. –
Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2013.

196 p. ; il. color.

ISBN: 978-85-7035-230-9

1. Biomassa – química verde. 2. Agroindústria – Brasil. I.
Vaz Júnior, Sílvio.

Processos Químicos Catalíticos

Sílvio Vaz Jr.

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, ou *precursor*, em uma rota sintética, que frequentemente utiliza 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.

Os catalisadores permitem que a reação prossiga por um caminho a uma menor energia de ativação (Figura 1), o que leva a um aumento na velocidade de reação e diminuição do tempo de reação. Eles podem ser *heterogêneos* ou *homogêneos*. Os primeiros encontram-se em um estado físico diferente do meio de reação, enquanto que os demais encontram-se no mesmo estado físico que o meio reacional.

O controle das reações pode se dar da seguinte forma:

- Controle termodinâmico: obtenção dos produtos mais estáveis, o que leva a maiores variações da energia livre de Gibbs (ΔG) para a reação;

- Controle cinético: obtenção de produtos formados com menor energia de ativação (E_{at}) e maior velocidade de reação.

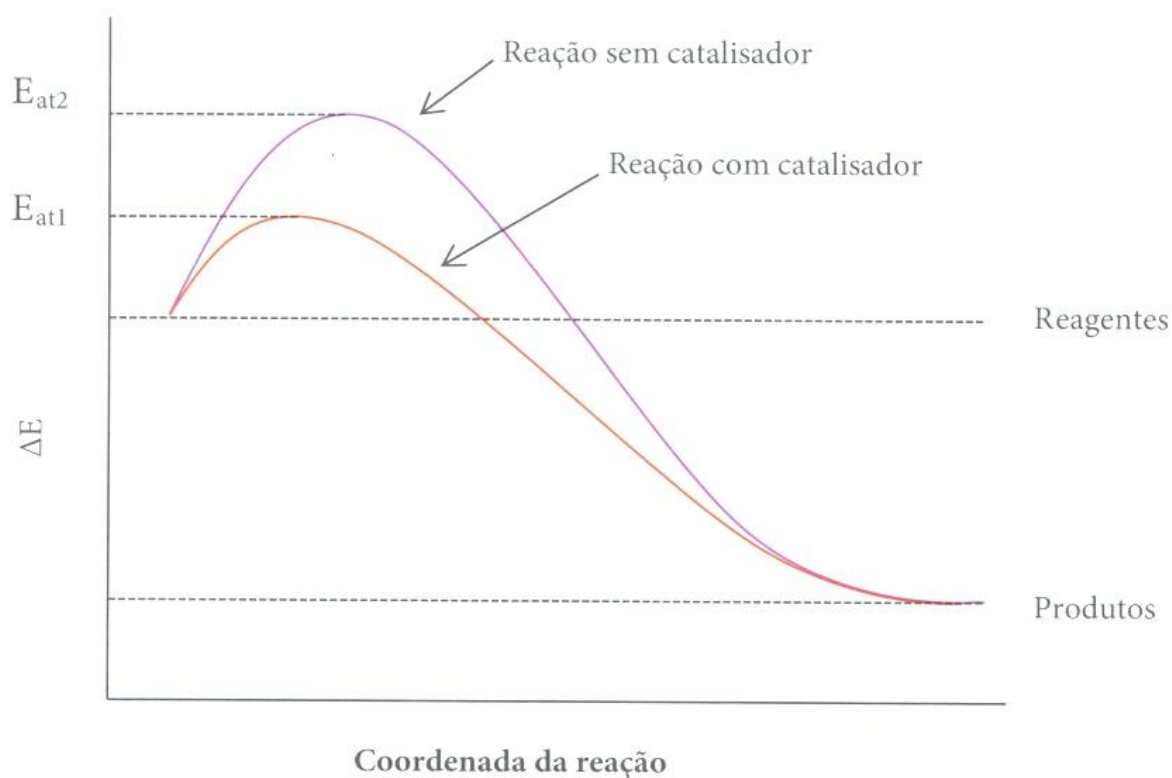


Figura 1. Comparação entre as energias de ativação para uma reação com a presença do catalisador (E_{at1}) e sem a presença de catalisador (E_{at2}).

A teoria do estado de transição considera a energia livre de ativação ($\Delta G^\#$), sendo que a diminuição desta favorece a formação dos produtos:

$$\Delta G^\# \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = \Delta H^\# - T \Delta S^\# \text{ (4.1)}$$

Onde $\Delta H^\#$ é a entalpia de ativação (kJ mol^{-1}), T é a temperatura do sistema (K) e $\Delta S^\#$ a entropia de ativação ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

Quanto à cinética da reação, para uma reação hipotética onde os reagentes A e B levam à formação do produto C em presença de um catalisador P, a velocidade da reação pode ser expressa da seguinte forma:

$$v \text{ (s}^{-1} \text{ mol L}^{-1}\text{)} = k[A][B][P] \text{ (4.2)}$$

Onde **k** é a constante de velocidade (s^{-1} , para reações de primeira ordem, ou $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para reações de segunda ordem), **[A]** e **[B]** são as concentrações dos reagentes (mol L^{-1}) e **[P]** é a concentração do catalisador (mol L^{-1}).

Outra forma de se expressar a cinética de uma reação é:

$$v \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} = d[C] / dt \text{ (4.3)}$$

Onde **d[C]** é a concentração do produto formado (mol L^{-1}), a partir de sua derivada primeira, e **dt** é o tempo da reação (s), também a partir de sua derivada primeira.

No entanto, a velocidade da reação pode ser diretamente proporcional à concentração do catalisador:

$$v \propto [P] \text{ (4.4)}$$

E assim, a velocidade da reação pode ser inversamente proporcional à energia de ativação da reação, conforme representado na Figura 1:

$$v \propto 1 / E_{\text{at}} \text{ (4.5)}$$

Processos catalíticos aplicados à biomassa lignocelulósica

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 da estrutura molecular, de modo a liberar, principalmente, compostos fenólicos que 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.

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). O mesmo pode-se estender aos derivados da lignina.

A Figura 2 ilustra, de uma forma simplificada, a aplicação dos processos químicos ao desenvolvimento de tecnologias de conversão da biomassa. Inicialmente, a biomassa

deverá passar por uma análise química completa, que visa a determinar a constituição química, além de algumas propriedades físico-químicas que sejam de interesse. Em seguida, tem-se o seu pré-tratamento, 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 está envolvida 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, ele 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. Quando o produto apresenta 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 nova molécula precursora, por 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



Figura 2. Fluxograma do desenvolvimento de moléculas a partir da aplicação de processos químicos de conversão da biomassa.

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).

Análise da composição e caracterização

Utilizando-se como exemplo a biomassa lignocelulósica como matéria-prima, as amostras são preparadas com a conversão de uma variedade delas em um material uniforme e adequado para a análise da composição química, como o teor de celulose e hemicelulose (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008a). A determinação do teor de cinzas é feito por oxidação térmica e posterior pesagem da amostra remanescente (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2005). A determinação de sólidos insolúveis é feita por meio de centrifugação, para separação da fração líquida, e da filtração, para a separação da fração sólida, com as posteriores secagem e pesagem destas frações (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008b). A determinação estrutural de carboidratos e da lignina se dá por meio de extração sólido-líquido, seguida de análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com um detector de índice de refração (para carboidratos) e outro de absorção no

ultravioleta-visível (para lignina) (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008c). A determinação de açúcares, subprodutos e produtos de degradação é feita também por meio de análises de CLAE-índice de refração (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2006). Já a determinação de sólidos totais e dissolvidos por meio de secagem direta para a fração sólida, e filtração e secagem para a fração líquida, seguidas de pesagem (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008d).

Este item é detalhado no Capítulo 3 que trata da **Análise química da biomassa**.

Pré-tratamento

Seguindo-se como exemplo de matéria-prima a biomassa lignocelulósica, o pré-tratamento desta pode ser feito por hidrólise ácida com o uso de ácido sulfúrico diluído à temperatura branda (60 °C) para a solubilização da hemicelulose, seguida da precipitação de celulose e da lignina (HON; SHIRASHI, 2001). No pré-tratamento por explosão a vapor a biomassa é exposta a vapor pressurizado (2 atm), seguida de rápida redução na pressão, o que resulta na quebra da estrutura lignocelulósica, com a hidrólise da hemicelulose em pentoses (majoritariamente a D-xilose), a despolimerização da lignina e o rompimento das fibras de celulose e liberação de hexoses (MONTANE et al., 1998). Depois de obtido o licor pelo método mais apropriado, este é utilizado para a separação e purificação de moléculas precursoras, como os açúcares (pentoses e hexoses) e a lignina.

Síntese orgânica

Para o uso da biomassa como matéria-prima em síntese orgânica, a utilização de catalisadores é importante e facilita a formação de produtos-alvo, já que a cinética de reação sem eles é lenta na maioria das vezes. Mecanismos de reação baseados em *substituição nucleofílica de primeira e segunda ordem* (SN1 e SN2) e *eliminação de primeira e segunda ordem* (E1 e E2) são frequentemente considerados no desenho de rotas de síntese para derivados de biomassa – tais mecanismos são dependentes da cinética e da termodinâmica da reação, considerados no início deste Capítulo.

O *micro screening* de catalisadores heterogêneos e homogêneos, com o uso de microrreatores em fase líquida com agitação mecânica, é adequado para a realização de testes catalíticos sob condições isentas de problemas de transferência de massa e calor (EHRFELD et al., 2000) – reagentes, solventes e catalisadores são adicionados ao micro reator sob condições controladas de temperatura e pressão; por exemplo, nas faixas de 25 a 250 °C, e de 1 a 50 atm. É necessário o monitoramento permanente dos valores de pH do meio. Uma alternativa que vem se mostrando eficaz é a aplicação da abordagem sintética baseada em *química combinatorial*, por meio de testes para um elevado número de rotas de síntese, por meio de planejamento fatorial e posterior construção de bibliotecas de síntese, as quais também podem ser utilizadas no *screening* de catalisadores (YAN, 2004; RICHARDS, 2006). Utilizam-se métodos avançados de construção de bibliotecas, como a modelagem cinética de alto rendimento, a partir de um modelo cinético genérico que permita empregar diferentes condições de testes

para diferentes reações e catalisadores, considerando o desenho das condições experimentais que possibilitem determinar os parâmetros cinéticos de interesse (*atividade em função do tempo e seletividade*), além da consideração de possíveis complicações decorrentes da desativação da reação ou do catalisador (FARRUSENG, 2008).

Os cálculos dos rendimentos mássico (Equação 4.6) e molar (Equação 4.7) para os produtos-alvo são de fundamental importância para a verificação da eficiência do processo idealizado.

$$R_{\text{mas}} (\%) = m_p / m_r \times 100 \quad (4.6)$$

Onde m_p é a massa de produto formado (g, kg) e m_r é a massa de reagente consumido (g, kg).

$$R_{\text{mol}} (\%) = n_p / n_r \times 100 \quad (4.7)$$

Onde n_p é o número de mols de produto formado e n_r é o número de mols de reagente consumido.

São verificadas, ainda, a *conversão* (X) (Equação 4.8) e a *seletividade* (S) (Equação 4.9) para cada catalisador testado.

$$X (\%) = m_i - m_f / m_i \times 100 \quad (4.8)$$

Onde m_i é a massa inicial do reagente (g ou kg) que reagiu e m_f é a sua massa final (g ou kg).

$$S (\%) = m_R / m_C \times 100 \quad (4.9)$$

Onde m_R é a massa de produto formado (g ou kg) e m_C é a massa do reagente convertido (g ou kg).

Rotas sintéticas baseadas em reações como substituição eletrofílica aromática, substituição alifática nucleofílica, adições a ligações C-C e C-O, eliminações, rearranjos intramoleculares, oxidações e reduções são de interesse quando o objetivo é obter compostos químicos a partir de componentes da biomassa, como olefinas, açúcares, lignina e amido. O acompanhamento do consumo da molécula precursora e da formação dos produtos-alvo e subprodutos se dá, geralmente, com o uso de técnicas cromatográficas de separação acopladas às técnicas espectroscópicas de detecção, como é visto mais à frente.

A aplicação de princípios de química verde deve ser estimulada, por meio da economia atômica, economia energética, menor geração de resíduos e, é claro, o uso de catalisadores ao invés de reações estequiométricas. Dois parâmetros que podem ser aplicados são a Economia Atômica, para a reação, e o Fator-E, para avaliar um possível impacto ambiental da geração de resíduos (LAPKIN; CONSTABLE, 2009):

$$\text{Economia Atômica} = M_p / \Sigma M_R \quad (4.10)$$

Onde M_p é a massa molecular do produto formado (g mol^{-1}) e ΣM_R é a somatória das massas moleculares dos reagentes (g mol^{-1}).

$$\text{Fator-E} = m_{\text{res}} / m_p \quad (4.11)$$

Onde m_{res} é a massa de resíduo formada (g ou kg) e m_p é a massa do produto-alvo formado (g ou kg).

O acompanhamento da formação de produtos e subprodutos, e do consumo de moléculas precursoras das reações químicas pode ser feito com o uso da cromatografia gasosa (CG) ou da CLAE, acopladas à espectrometria de massas (CAZES, 2004) – os compostos são separados de acordo com a polaridade, pressão de vapor e solubilidade, para em seguida serem detectados pelo espectrômetro, baseando-se na relação massa/carga (m/z) das substâncias formadas após processos de fragmentação de moléculas e íons; moléculas de baixa massa molecular podem ser analisadas por CG, enquanto que as de alta massa molecular podem ser analisadas por CLAE.

A identificação espectroscópica dos produtos de interesse é realizada com o uso de absorção no infravermelho médio (intervalo de número de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} , em pastilha de KBr), absorção no ultravioleta-visível (intervalo de comprimento de onda de 190 a 800 nm), ressonância magnética nuclear dos núcleos de ^1H e ^{13}C (estados líquido e sólido) e espectrometria de massas (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). Grupamentos e ambientes químicos são caracterizados após a absorção da respectiva radiação incidente, produzindo um sinal característico a ser capturado pelo detector. Separações, purificações e testes físico-químicos adicionais (pontos de fusão e ebulição, determinação de fórmula molecular, solubilidade, pureza, índice de refração) podem ser aplicados caso haja a necessidade de melhor entendimento da estrutura molecular (SHIRINER et al., 1983) – uso de métodos clássicos de análise orgânica, os quais baseiam-se em uma medida do valor absoluto de uma determinada propriedade.

As medidas de cinética de reações químicas em meio aquoso, que é geralmente o meio onde se dão as reações com

componentes da biomassa, podem ser realizadas com o uso da CLAE com um detector de absorção no ultravioleta-visível (MIKKOLA et al., 1999). Na determinação da conversão e da seletividade de catalisadores acompanha-se a formação de produtos-alvo e subprodutos também por CLAE com um detector de absorção no ultravioleta-visível (CYBULSKI; MOULIJN, 1998). Atribui-se um sinal característico associado ao consumo do reagente (conversão) ou à formação do produto/subproduto (seletividade). A análise superficial e estrutural de catalisadores inorgânicos é feita com o uso de difratometria de raios X, espectroscopia fotoeletrônica de raios X ou microscopia eletrônica de varredura (RICHARDS, 2006), sendo que as amostras deverão ser sólidas (pós), sem preparo especial. A análise de processos redox de metais de transição utilizados como catalisadores inorgânicos utiliza a voltametria cíclica ou a polarografia (ZOSKI, 2007).

Separação e purificação

A separação é uma etapa crítica dos processos químicos catalíticos aplicados à biomassa, devido a dois fatores: a presença de água no meio e o grande número de isômeros formados. Como existe um número considerável de tecnologias de separação, serão consideradas duas das mais promissoras: *membranas líquidas e nanofiltração*.

A separação por membranas líquidas consiste em usar suporte microporoso de poli(difluoreto de vinilideno) impregnado com uma solução de metil-colato (solução de arraste), tendo este último a função de facilitar o transporte e a difusão dos compostos-alvo na membrana pela formação de um

complexo *composto de arraste/composto-alvo* (HASSOUNE et al., 2006). Para a separação por nanofiltração são utilizadas membranas filtradoras comerciais, como DESAL-5 DK, DESAL-5 DL e NF270, com a filtração se dando em modo refluxo total a 50 °C, aplicando-se pressões compreendidas entre 2 a 40 bar (SJÖMAN, et al. (2007). Desse modo, busca-se alcançar um grau mínimo de pureza para as moléculas precursoras e para os produtos-alvo. Outros métodos e técnicas, como resinas de troca, colunas semipreparativas e zeólitas modificadas, podem também ser aplicados às frações da biomassa e aos seus produtos (COOKE et al., 2000).

Estudo do potencial industrial

São utilizados *softwares* de simulação como o ASPEN PLUS (desenho e otimização dos processos) e o ASPEN PROPERTIES, para simulação de parâmetros termodinâmicos de novas moléculas. Desse modo, calculados o CAPEX e o OPEX como parâmetros para a avaliação da viabilidade industrial de processos (TUFVESSON et al., 2011):

- CAPEX é a sigla para o termo em inglês *capital expenditure*, que relaciona os investimentos a serem feitos em bens de capital, como infraestrutura (reatores, sistemas de separação, etc.);
- OPEX é a sigla para o termo em inglês *operational expenditure*, que relaciona as despesas operacionais, como energia, reagentes, homem/hora, etc.

Escalonamento

Validado o processo em escala laboratorial e confirmado o seu potencial industrial, parte-se para o escalonamento, cujo objetivo é testar variáveis operacionais críticas para a produção do produto-alvo em grandes quantidades.

O desenvolvimento típico de um processo químico envolve as seguintes etapas:

1. Etapa de laboratório: mL ou g;
2. Etapa pré-piloto: L ou kg;
3. Etapa piloto: 10^3 L ou tonelada;
4. Etapa de larga escala ou industrial: $> 10^3$ L ou milhares de toneladas.

Do ponto de vista econômico, conforme vá se alterando de etapas, por exemplo, da etapa 3 para a etapa 4, os custos de produção diminuem, levando ao chamado *ganho de escala*.

Frequentemente, são utilizados *softwares* de simulação como ferramentas para otimizar tempo e resultados para a avaliação das etapas de escalonamento, os quais podem estar conectados a microrreatores, conforme o que já foi comentado no Item “**Síntese orgânica**”. Tais *softwares* podem utilizar as seguintes equações matemáticas para a simulação do processo baseadas, geralmente, em fenômenos físico-químicos (LUYBEN, 1996):

- Equações de continuidade;
- Equações de energia;

- Equações de movimento;
- Equações de transporte de massa;
- Equações de estado;
- Equações de equilíbrio;

Essas equações podem ser construídas a partir de equações diferenciais ordinárias. A análise estatística pode ser feita utilizando métodos multivariados, como o PLS (*Partial Least Square*). Exemplos de simulações são: destilação binária em coluna, destilação multicomponente em coluna e produção em reator de batelada.

Tratamento de efluentes residuais

Como já tratado anteriormente, um dos princípios da química verde é a prevenção da geração do resíduo em vez do tratamento deste último. No entanto, quando se trabalha com processos químicos catalíticos em escala laboratorial ou de produção, é praticamente impossível não haver a geração de efluentes residuais, sejam eles aquosos, orgânicos ou gasosos. Não é objetivo deste Capítulo descrever detalhadamente os processos de tratamento de tais efluentes, mas sim o que deve ser considerado para a sua aplicação.

Ali et al. (2005) observam ser necessárias as seguintes considerações a respeito da prevenção e do tratamento de resíduos gerados em processos químicos:

- i. Avaliação da geração do resíduo quanto à sua fonte, onde são buscadas e interpretadas informações sobre

- o histórico do processo gerador e sobre a área potencialmente afetada;
- ii. Viabilidade da implantação de procedimentos de prevenção, onde são propostas normas ou diretrizes que buscam evitar a geração do resíduo;
 - iii. Gerenciamento dos resíduos gerados, por meio de procedimentos operacionais, aplicação de tecnologias apropriadas e reaproveitamento dos resíduos;
 - iv. Reciclagem, com suas opções e tecnologias, de modo a ser dados novos usos ao resíduo;
 - v. Tratamento do resíduo, por meio de processos físicos (ex.: adsorção e separação), químicos (ex.: oxidação, redução e fotodegradação) e biológicos (ex.: fermentação);
 - vi. Disposição do resíduo por meio de incineração com o uso de tecnologias adequadas;
 - vii. Disposição final em aterros sanitários, etc.

Desse modo, deve-se se ter especial cuidado nesta etapa “final” dos processos catalíticos, não se devendo acreditar que por ser processos nos quais se usa a biomassa como matéria-prima não exista o risco da geração de efluentes potencialmente perigosos.

Referências bibliográficas

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

- 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.
- CAZES, J. (Ed.) **Encyclopedia of chromatography**. Marcel Dekker, New York, 2004. 1679 p.
- COLLINSON, S.R.; THIELEMANS, W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 254, p. 1854 - 1870, 2010.
- COOKE, M.; POOLE, C.F.; WILSON, I.D.; ADLARD, E.R. **Encyclopedia of separation science**. Academic Press, 2000. 4.927 p.
- CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. A. (Eds.) **Structured catalysts and reactors**. Marcel Dekker, New York, 1998. 645 p.
- EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. **Micoreactors. New technology for modern chemistry**. Wiley-VCH, Weinheim, 2000. 293 p.
- FARRUSSENG, D. High-throughput heterogeneous catalysis. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 63, p. 487 - 513, 2008.
- HON, D. N.-S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. (2nd Ed.) New York: Marcel Dekker, 2001. 914 p.

- HASSOUNE, H.; RHLALOU, T.; FROUJI, M.A.; CHAPPEY, C.; VERCHÈRE, J.F. Application of supported liquid membranes containing methyl cholate in cyclohexane for the carrier-mediated transport of sugars. **Desalination**, Amsterdam, v. 189, p. 31–42, 2006.
- LAPKIN, A.; CONSTABLE, D. (Ed.) **Green chemistry metrics – measuring and monitoring sustainable processes**. Chichester: Blackwell, 2009, p. 69 – 199.
- LUYBEN, W. L. **Process modeling, simulation, and control for chemical engineers**. (2nd ed.). New York: McGraw-Hill, 1996. 724 p.
- MIKKOLA, J.-P.; SJÖHOLM, R.; SALMI, T.; MÄKI-ARVELA, P. Xylose hydrogenation: kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms. **Catalysis Today**, Amsterdam, 48, p. 73 – 81, 1999.
- MONTANE, D.; FARRIOL, X.; SALVADÓ, J.; JOLLEZ, P.; CHORNET, E. Application of steam-explosion to the fractionation and rapid vapor-phase alkaline pulping of wheat straw. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 14, p. 261 – 276, 1998.
- NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of ash in biomass**. Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2005. 8 p.

- NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Preparation of samples for compositional analysis.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 12 p. (a)
- NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of insoluble solids in pretreated biomass.** Material Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 9 p. (b)
- NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 18 p. (c)
- NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 9 p. (d)
- 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.
- 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.

RICHARDS, R. (Ed.) **Surface and nanomolecular catalysis**. Taylor & Francis, Boca Ranton, 2006. 536 p.

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.

SHRINER, R.L.; FUSON, R.C.; CURTIN, D.Y.; MORRIL, T.C. **Identificação sistemática dos compostos orgânicos – manual de laboratório**. 6a Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983. 517 p.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6a Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1998. 460 p.

SJÖMAN, E.; MANTTARI, M.; NYSTROMA, M.; KOIVIKKO, H.; HEIKKIL, H. Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 292, p. 106–115, 2007.

TUFVESSON, P.; LIMA-RAMOS, J.; NORDBLAD, M.; WOODLEY, J. M. Guidelines and cost analysis for catalyst production in biocatalytic processes. **Organic Process Research & Development**, Washington, v. 15, 2011, p. 266–274.

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. US DOE

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. US DOE

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

YAN, B. (Ed.) Analysis and purification methods in combinatorial chemistry. Wiley-Interscience, Hoboken, 2004. 459 p.

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

ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry.** Elsevier, Amsterdam, 2007. 935 p.