



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES JEQUITINHONHA E MUCURI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



**PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE COM GLICERINA BRUTA EM RESÍDUOS  
FLORESTAIS DE PINUS E EUCALIPTO NO CONCEITO DE BIORREFINARIAS**

**IZABELA DA SILVA LIMA**

**UBERLÂNDIA - MG  
2024**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES JEQUITINHONHA E MUCURI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



**PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE COM GLICERINA BRUTA EM RESÍDUOS  
FLORESTAIS DE PINUS E EUCALIPTO NO CONCEITO DE BIORREFINARIAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis, da Universidade Federal de Uberlândia / Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM/UFU), para obtenção do Título de Doutora em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares.

**UBERLÂNDIA - MG**

**2024**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

L732 Lima, Izabela da Silva, 1991-  
2024 PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE COM GLICERINA BRUTA EM  
RESÍDUOS FLORESTAIS DE PINUS E EUCALIPTO NO CONCEITO DE  
BIORREFINARIAS [recurso eletrônico] / Izabela da Silva  
Lima. - 2024.

Orientador: Ricardo Reis Soares.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Biocombustíveis.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.701>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-,  
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-  
graduação em Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



## ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 028, PPBGBIOCOM				
Data:	12 de agosto de 2024	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	11923PGB001				
Nome do Discente:	Izabela da Silva Lima				
Título do Trabalho:	Pré-tratamento organossolve com glicerina bruta em resíduos florestais de pinus e eucaliptos no contexto de biorrefinarias.				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	BIOVALUE - Valorização da cadeia produtiva descentralizada de biomassa visando à produção de biocombustíveis avançados.				

Reuniu-se em ambiente virtual, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: Vinícius Rossa, da Universidade Federal Fluminense; Eduarda Cristina de Matos Camargo, da Universidade Federal de Itajubá; Gabriela Ciribelli Santos Pompeu, da EMBRAPA, e Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, da 3D Bioeng; e Ricardo Reis Soares, orientador(a) do(a) candidato(a), da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Prof. Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

**Aprovado.**

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor(a).

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/08/2024, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, Usuário Externo**, em 12/08/2024, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduarda Cristina de Matos Camargo, Usuário Externo**, em 12/08/2024, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gabriela Ciribelli Santos Pompêu, Usuário Externo**, em 12/08/2024, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Rossa, Usuário Externo**, em 12/08/2024, às 16:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5532198** e o código CRC **07B14E3C**.

***Dedico esse trabalho à Deus, minha família e meus amigos:***

*Meus pais, Tarcísio e Luciana, meu noivo André,*

*Lucas, Sara e Bruno, e todos meus amigos*

*pelo amor e apoio incondicional sempre.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, meus agradecimentos são destinados à Deus, pois graças a Ele tudo isso se tornou possível. Só Deus sabe, através das nossas conversas mais íntimas, o quanto foi difícil me manter firme, motivada, e todos os sacrifícios e ausências que precisei passar todos esses anos, objetivando concluir essa etapa. Deus é realmente bom o tempo todo, e faz tudo acontecer como deve ser.

Enorme gratidão aos meus pais, Luciana e Tarcísio, que diante de todas as dificuldades nunca deixaram de incentivar os estudos e trabalham muito para proporcionar uma educação de qualidade, mesmo sem terem tido as mesmas oportunidades no passado. A vocês que tanto torceram por mim, apoiaram minhas escolhas, entenderam a distância física e oraram muito a cada obstáculo, saibam que tudo isso é para vocês.

Agradeço imensamente ao André, meu noivo e companheiro de vida, por ser meu amigo, companheiro, estar ao meu lado nos momentos calmos e turbulentos, e não medir esforços para me auxiliar em todas as fases durante os anos dedicados à pesquisa.

A Sara e o Bruno, por sempre se preocuparem comigo, e por terem me dado um afilhado lindo, Lucas, que com certeza deixou meus dias estressantes e exaustivos, bem mais alegres.

Ao orientador Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, agradeço a confiança depositada em mim durante esses anos que trabalhamos juntos, e aos colegas do GPCATT que fizeram parte dessa trajetória fica meu carinho.

Agradecimento à agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro, ao projeto Biovalue/Becool e empresas parceiras, e a todo corpo docente e técnico da Universidade Federal de Uberlândia por todo auxílio durante os anos de pesquisa.

De modo carinhoso, agradeço a todos meus amigos: os de longa data que me acompanham desde sempre nas diversas fases da vida e torcem por mim incondicionalmente (especialmente ao MZB), e os que tive a sorte de encontrar durante essa fase da pós-graduação e acabaram ficando pra vida (Nina, Ocineria, Vini, Ivan, Gabi, Lili, Marco Antônio, Caio, demais agregados), saibam que vocês me ajudaram demais durante esses anos de dedicação, deixando-os mais leves e

recheados de bons momentos que jamais serão esquecidos. Deixo aqui, como forma de carinho e gratidão, o seguinte trecho de Vinicius de Moraes: *“Eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos!”*

Por fim, a todos que de alguma forma fizeram parte desse ciclo e contribuíram com meu crescimento profissional e pessoal. Muito obrigada!



*"Todos os nossos sonhos podem virar realidade,  
se tivermos a coragem de persegui-los."*

- Walt Disney.

## RESUMO

O elevado consumo de energia proveniente de fontes fósseis atrelado ao agravamento das questões ambientais em todo o mundo, têm destacado a necessidade de desenvolvimento rápido e consolidação de métodos eficientes para produzir combustíveis e produtos avançados a partir de recursos renováveis. Biomassas lignocelulósicas surgem como alternativas viáveis para substituir fontes fósseis, não apenas como forma de suprir a demanda energética crescente, mas também para mitigar impactos ambientais associados à emissão de gases de efeito estufa. No entanto, devido à sua complexa estrutura, as biomassas e seus resíduos requerem tratamentos específicos para possibilitar seu uso de forma eficaz. O pré-tratamento que utiliza solventes orgânicos, denominado organossolve, têm se mostrado eficiente no fracionamento dos componentes principais das biomassas que são celulose, hemicelulose e lignina, e na obtenção de bioprodutos de valor agregado. Porém, ainda são poucos os trabalhos que visam investigar o efeito desse pré-tratamento em biomassas florestais e, principalmente, em seus resíduos. Logo, este trabalho teve como objetivo promover e avaliar o pré-tratamento de biomassas residuais das duas principais espécies florestais cultivadas no país, pinus e eucalipto, utilizando a glicerina bruta como solvente para promover a deslignificação da biomassa e o fracionamento dos componentes, além de gerar outros bioprodutos de interesse econômico. Os experimentos foram conduzidos em reator batelada sob condições previamente determinadas: temperatura à 220 °C, concentração de 40% glicerina bruta/água, por 120 minutos. Após o pré-tratamento, a fração sólida (biomassa pré-tratada) e a fase líquida (licor negro) foram separadas por meio de filtração. As biomassas *in natura* e pré-tratadas foram caracterizadas química e estruturalmente (DRX) para avaliar a eficiência do pré-tratamento, e a lignina foi recuperada do licor negro, quantificada e caracterizada (FT-IR). O licor negro também foi analisado por cromatografia líquida (HPLC) para detecção de outros produtos formados durante o pré-tratamento. Como resultado, foram obtidas altas taxas de deslignificação para ambas as biomassas residuais, com índices de 71,79% para o pinus e 83,77% para o eucalipto. As biomassas pré-tratadas apresentaram aumento no índice de cristalinidade, indicando a remoção de materiais amorfos como lignina e hemicelulose. Nos testes de lavagem das biomassas pré-tratadas, os métodos de solução de NaOH (1%) e acetona em refluxo foram eficientes na remoção do solvente e obtenção de uma biomassa sem resíduos. Como forma de validação do potencial e uso da glicerina bruta como solvente, foram realizados testes comparativos com a forma purificada, o solvente escolhido se apresentou superior gerando uma maior deslignificação e preservação da celulose. As ligninas removidas das biomassas pré-tratadas foram recuperadas do licor negro, e mesmo sendo provenientes de espécies distintas, apresentaram semelhanças consideráveis com a lignina comercial. Outros produtos de interesse comercial foram identificados no licor negro como HMF, furfural, ácido acético, e formas de aproveitamento e aplicabilidade precisam ser investigadas. De acordo com os resultados obtidos, o pré-tratamento organossolve foi eficiente e atingiu os objetivos propostos, principalmente por utilizar resíduos florestais e glicerina bruta como solvente, sendo um processo relevante na geração de bioprodutos, biocombustíveis e consolidação de biorrefinarias lignocelulósicas.

**Palavras-chaves:** Biomassas residuais, pré-tratamento organossolve, glicerina bruta, biorrefinarias lignocelulósicas.

## **ABSTRACT**

The high consumption of energy from fossil sources, coupled with worsening environmental issues worldwide, has underscored the urgent need for rapid development and consolidation of efficient methods to produce advanced fuels and products from renewable resources. Lignocellulosic biomasses emerge as viable alternatives to replace fossil sources, not only to meet the growing energy demand but also to mitigate environmental impacts associated with greenhouse gas emissions. However, due to their complex structure, biomass and its residues require specific treatments for effective utilization. The pretreatment using organic solvents, known as organosolv, has proven to be efficient in fractionating the main components of biomass, which are cellulose, hemicellulose, and lignin, and in obtaining value-added bioproducts. Nevertheless, there are still few studies aiming to investigate the effect of this pretreatment on forest biomass and residues. Therefore, this study aimed to promote and evaluate the pretreatment of residual biomass from the country's two main cultivated forest species, pine and eucalyptus, using crude glycerin as a solvent to facilitate biomass delignification and component fractionation, as well as to generate other economically valuable bioproducts. The experiments were conducted in a batch reactor under previously determined conditions: 220°C, 40% crude glycerin/water ratio, for 120 minutes. After pretreatment, the solid fraction (pretreated biomass) and the liquid phase (black liquor) were separated through filtration. The *in nature* and pretreated biomasses were chemically and structurally characterized (XRD) to evaluate the efficiency of the pretreatment, and the lignin was recovered from the black liquor, quantified, and characterized (FT-IR). The black liquor was also analyzed by liquid chromatography (HPLC). As a result, high delignification rates were achieved for both residual biomasses, reaching 71.79% for pine and 83.77% for eucalyptus. The pretreated biomasses showed an increase in crystallinity index, indicating the removal of amorphous materials such as lignin and hemicellulose. In washing tests of the pretreated biomasses, methods involving NaOH solution and refluxing acetone were effective in solvent removal and obtaining residue-free biomass. As a means to validate the potential and usage of crude glycerin as a solvent, comparative tests were conducted with the purified form. The chosen solvent demonstrated superiority by achieving greater delignification and preserving cellulose to a higher degree. Lignins extracted from the pretreated biomasses were recovered from the black liquor and exhibited significant similarities to commercial lignin despite originating from different species. Other commercially valuable products identified in the black liquor included HMF, furfural, acetic acid, and their potential utilization and applicability require further investigation. Based on the results obtained, the organosolv pretreatment proved efficient and met the proposed objectives, particularly by using forest residues and crude glycerin as a solvent, thus representing a significant process in generating bioproducts, biofuels, and advancing lignocellulosic biorefineries.

**Keywords:** Residual biomasses, organosolv pretreatment, crude glycerin, lignocellulosic biorefineries.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	12
LISTA DE TABELAS .....	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
1 INTRODUÇÃO .....	16
2 OBJETIVOS .....	19
2.1 Objetivo geral .....	19
2.2 Objetivos Específicos .....	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1 Indústria florestal e as biomassas residuais .....	20
3.1.1 Cultura do Eucalipto .....	22
3.1.2 Cultura do Pinus.....	25
3.2 Biomassas Lignocelulósicas.....	28
3.2.1 Estrutura e complexidade das biomassas .....	28
3.2.2 Composição principal: celulose, hemicelulose e lignina.....	29
3.3 Pré-tratamento de biomassas: tipos e aplicações.....	32
3.3.1 Pré-tratamento organossolve .....	35
3.3.2 Glicerol e seu uso como solvente.....	37
3.4 Biorrefinarias lignocelulósicas .....	40
3.4.1 Conceitos e Perspectivas .....	40
3.4.2 Produtos obtidos no pré-tratamento e suas aplicações nas biorrefinarias .....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 Biomassas residuais utilizadas: Pinus e Eucalipto.....	46
4.2 Análise granulométrica das biomassas de pinus e eucalipto .....	46
4.3 Solvente: Glicerina bruta.....	48
4.4 Variáveis e condições experimentais utilizadas.....	48

4.5 Pré-tratamento das biomassas residuais com a glicerina bruta .....	49
4.5.1 Passo a passo do pré-tratamento das biomassas de pinus e eucalipto .....	49
4.5.2 Testes de lavagens das biomassas após o pré-tratamento .....	52
4.6 Caracterização das biomassas residuais de Pinus e Eucalipto.....	53
4.6.1 Análises de umidade, cinzas e teor de extrativo das biomassas.....	53
4.6.2 Teor de lignina: solúvel e insolúvel.....	57
4.6.3 Determinação por cromatográfica líquida das frações de celulose e hemicelulose .....	61
4.6.4 Análise elementar as biomassas <i>in natura</i> e pré-tratadas.....	62
4.7 Biomassas residuais pré-tratadas .....	62
4.7.1 Caracterização e composição das biomassas após o pré-tratamento .....	62
4.7.2 Cálculo da deslignificação promovida nas biomassas .....	63
4.7.3 Análise das biomassas em DRX e Cálculo do Índice de Cristalinidade .....	63
4.8 Recuperação da lignina.....	64
4.8.1 Quantificação da lignina recuperada de pinus e eucalipto pré-tratados. ....	65
4.8.2 Análise comparativa das ligninas por FT-IR.....	65
4.9 Avaliação da fase líquida (licor negro) em cromatografia líquida (HPLC) .....	66
4.10 Fluxograma do pré-tratamento das biomassas residuais.....	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
5.1 Avaliação das biomassas lignocelulósicas de pinus e eucalipto e os efeitos do pré-tratamento.....	68
5.1.1 Análise granulométrica das biomassas de pinus e eucalipto utilizadas .....	68
5.1.2 Composição química das biomassas residuais antes do pré-tratamento.....	69
5.1.3 Testes de lavagens das biomassas de pinus e eucalipto pré-tratadas .....	70
5.1.4 Composição química das biomassas e as alterações obtidas provocadas pelo pré-tratamento.....	74
5.1.5 Deslignificação promovida nas biomassas de pinus e eucalipto pelo pré-tratamento e potencial de uso da glicerina bruta como solvente.....	75

5.1.6 Avaliação das biomassas pré-tratadas e o Índice de Cristalinidade.....	78
5.2 Lignina removida das biomassas e sua recuperação.....	80
5.2.1 Quantificação das ligninas de pinus e eucalipto recuperadas .....	80
5.2.2 Análise e comparação das ligninas obtidas com lignina comercial .....	81
5.3 Avaliação do licor negro e seus componentes .....	84
5.4 Integração do processo organossolve às biorrefinarias lignocelulósicas .....	86
6 CONCLUSÕES .....	88
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	91
APÊNDICE A.....	104
APÊNDICE B.....	104

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Áreas plantadas no Brasil nos últimos 12 anos, em milhões de hectares..	20
Figura 2 - Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento, do setor florestal .....	21
Figura 3 - Imagem representativa do Eucalipto e composição química média. ....	23
Figura 4 - Área plantada de Eucalipto, por regiões do país, em 2022.....	24
Figura 5 - Área plantada Pinus no país: ano-base 2022. ....	26
Figura 6 - Imagem representativa do Pinus e composição média.....	27
Figura 7 - Estrutura e constituição das biomassas lignocelulósicas.....	28
Figura 8 - Estrutura química da celulose.....	30
Figura 9 - Estrutura química da hemicelulose .....	31
Figura 10 - Unidades formadoras da lignina.....	31
Figura 11 - Tipos de pré-tratamentos aplicados as biomassas lignocelulósicas. ....	33
Figura 12 - Estrutura química do glicerol (1,2,3-propanotriol) .....	37
Figura 13 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	38
Figura 14 - Glicerina gerada durante a produção de biodiesel ao longo de 10 anos	39
Figura 15 - Esquema de uma biorrefinaria integrada e suas aplicações:.....	42
Figura 16 - Produtos e coprodutos das biomassas lignocelulósicas após etapa de pré-tratamento.....	43
Figura 17 - Aplicações e usos da lignina nos diversos setores industriais .....	44
Figura 18 - Biomassa Residual de Eucalipto (A) e de Pinus (B). ....	46
Figura 19 - Classificação granulométrica em agitador eletromagnético. ....	47
Figura 20 – Condições experimentais testadas em pré-tratamento de Eucalipto.....	49
Figura 21 - Reator batelada utilizado no pré-tratamento organossolve.....	50
Figura 22 - Ilustração do pré-tratamento utilizado, apresentando o reator, o solvente (glicerina) e as duas biomassas residuais.....	51
Figura 23 - Esquema de filtração para separação das fases após pré-tratamento ...	52
Figura 24 - Cadinho de porcelana e amostra para determinação de cinzas totais....	55
Figura 25 - Sistema de extração em Soxhlet para determinação de extrativos. ....	56
Figura 26 - Recipientes na autoclave para processo de hidrólise ácida.....	58
Figura 27 - Separação das fases por filtração, após hidrólise das biomassas.....	58
Figura 28 - Amostras na centrifuga para separação da lignina extraída. ....	65
Figura 29 - Fluxograma descritivo das etapas do pré-tratamento das biomassas residuais de pinus e eucalipto .....	67

Figura 30 - Espectros de infravermelho das biomassas pré-tratadas pós lavagem ..	72
Figura 31 - Deslignificação promovida nas biomassas pré-tratadas - glicerina bruta e purificada (PA).....	77
Figura 32 - Difratoômetro das biomassas residuais de pinus.....	78
Figura 33 - Difratoômetro das biomassas residuais de eucalipto. ....	79
Figura 34 - Recuperação da lignina presente no licor negro na centrífuga .....	80
Figura 35 - Espectros das ligninas obtidas de pinus e eucalipto, e lignina padrão....	82
Figura 36 - Cromatograma do licor negro resultante do pré-tratamento de pinus .....	85
Figura 37 - Cromatograma do licor negro resultante do pré-tratamento eucalipto ....	86
Figura 38 - Resumo do processo estudado com foco nas biorrefinarias.....	87



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análises físico-químicas da glicerina loira da Caramuru/GO:.....	48
Tabela 2. Análise granulométrica e Diâmetro de Sauter das biomassas florestais ...	68
Tabela 3. Composição química das biomassas de pinus e eucalipto <i>in natura</i> . ....	69
Tabela 4. Análise elementar biomassas de pinus e eucalipto <i>in natura</i> . ....	69
Tabela 5. Massa inicial (g) e massa após lavagem (g) das biomassas pré-tratadas	71
Tabela 6. Composição das biomassas residuais de pinus e eucalipto pré-tratadas.	74
Tabela 7. Análise elementar das biomassas de pinus e eucalipto pré-tratadas. ....	74
Tabela 8. Comparação quanto a caracterização das biomassas residuais pré-tratadas com glicerina bruta e purificada .....	76
Tabela 9. Lignina recuperada das biomassas residuais pré-tratadas .....	81
Tabela 10. Interpretação dos espectros em análise de Infravermelho (FT-IR) para as ligninas. ....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
C	Carbono
CHN	Análise Elementar (Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio)
CLAE/HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DRX	Difração de Raios-X
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FM	Fração mássica
H	Hidrogênio
HMF	5-Hidroximetilfurfural
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
ICr	Índice de Cristalinidade
LN	Licor Negro
MONG	Material Orgânico Não Graxo
N	Nitrogênio
NPL	Nanopartículas de Lignina
O	Oxigênio
PA	Pureza analítica
PDA	Detector de matriz de diodos
RID	Detector de índice de refração
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UV-VIS	Ultravioleta Visível
2G	Segunda Geração

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado das economias de todo mundo, em níveis industriais e populacionais, vem gerando uma demanda expressiva e crescente por energias. Considerando a composição da matriz energética mundial baseada principalmente em fontes de origem fósseis, e confrontando com as condições ambientais críticas da atualidade, mudanças precisam ser realizadas (SUN et al., 2023; LU et al. 2022).

Uma forma de promover o desenvolvimento sustentável é substituindo as matérias-primas fósseis por fontes renováveis de forma eficiente econômica, social e ambientalmente, mesmo que essa substituição ocorra gradualmente (LUO et al., 2023; ALMOMANI et al., 2019).

É nesse cenário que as biorrefinarias se destacam e ganham visibilidade, uma vez que podem produzir bioenergia, biocombustíveis e demais bioprodutos de interesse econômico, com um impacto ambiental e social reduzido se comparado à outras fontes, utilizando para isso biomassas lignocelulósicas e seus resíduos (ASHOKKUMAR et al., 2022; LI et al., 2018).

As biomassas lignocelulósicas, principalmente as não-alimentares, como resíduos de colheitas agrícolas e florestais e demais culturas energéticas, se tornam foco de pesquisas globais, tanto para a geração de biocombustíveis avançados e de segunda geração, como demais bioquímicos renováveis (SCHMITZ et al., 2022).

Vários estudos vêm demonstrando esse enorme potencial que as biomassas, compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, apresentam também na obtenção de compósitos, polímeros, nanopartículas, agregando valor a esses bioprodutos (RABELO, et al., 2023; SINGH, et al., 2021).

No Brasil, o uso das biomassas lignocelulósicas é ainda mais relevante e interessante pois, além possuir extensão continental, o país se tornou uma potência mundial nas produções agrícola e florestal, possuindo assim uma grande variedade de matérias-primas e disponibilidade suficiente, fator que impulsiona o desenvolvimento desse ramo bioenergético (CHAUDHARY et al., 2023).

Um dos setores que pode ser destacado dentro da bioeconomia e utilização de fontes renováveis é o florestal, que conta com a atuação de grandes empresas, altamente tecnológicas e de produção crescente, sendo um dos segmentos potenciais

no desenvolvimento de uma economia verde (GÓMEZ-GARCÍA, 2023; IBÁ, 2023). As empresas desse segmento vêm investindo no aproveitamento total de suas florestas, principalmente dos resíduos gerados (PARÉ et al., 2021; XU et al., 2023).

Logo, as biomassas lignocelulósicas, principalmente as residuais provenientes do setor florestal, podem ser utilizadas nessa virada de chave para a maior produção de biocombustíveis e bioprodutos. As espécies florestais de pinus (*Pinus spp.*) e eucalipto (*Eucalyptus spp.*) são as mais plantadas no país, suprimindo na maioria das vezes o setor de papel e celulose. Durante as atividades envolvidas no processamento dessas espécies, principalmente de colheita florestal, é que são gerados a maioria dos resíduos, que geralmente ficam no campo ou acabam sendo queimados para geração de energia, aplicações com baixo valor agregado que poderiam ter usos mais nobres (IBÁ, 2022).

Apesar do potencial de utilização, é importante ressaltar que as biomassas lignocelulósicas possuem uma composição complexa, e que sua utilização eficiente requer etapas de pré-tratamento. Este processo, para ser eficaz nas questões produtivas e econômicas, deverá permitir o fracionamento e posterior recuperação de todos os componentes da biomassa (SANTANA et al., 2020; KUMARI, et al., 2018).

Essa etapa de pré-tratamento é crucial para o uso das biomassas, e tem classificação de acordo com os mecanismos utilizados, podendo ser físicos, químicos, biológico e/ou combinados. Dentre os tipos de procedimentos possíveis, o uso de pré-tratamentos que utilizam solventes orgânicos, denominados organossolve, tem chamado a atenção por sua elevada capacidade em remover a lignina das biomassas, além de promover fracionamento sem gerar a degradação da fração celulósica (SUN et al., 2022). Estudos indicam o grande potencial do pré-tratamento com solventes orgânicos devido a vantagens como a separação de celulose, hemicelulose e lignina, recuperação das frações ao final do processo com alta pureza, além de possível recuperação do solvente escolhido (THANG et al., 2020).

Vários solventes orgânicos podem ser utilizados no pré-tratamento das biomassas, porém a glicerina tem ganhado espaço nas pesquisas devido à alta deslignificação promovida, manutenção da fração celulósica e recuperação da lignina ao fim do processo (MEIGHAN et al., 2017; ZHANG et al., 2016).

Visto que uma das desvantagens de se realizar o pré-tratamento organossolve seria o custo elevado do solvente, a glicerina não teria esse problema econômico. Nas biorrefinarias de biodiesel, durante a reação de produção do biocombustível, a glicerina é formada como coproduto e sai do processo contendo impurezas, e sendo as etapas subsequentes dispendiosas, fica inviável economicamente para biorrefinarias purificar todo o quantitativo produzido. Devido a este fato, alguns autores têm analisado a aplicação da glicerina bruta como solvente orgânico no pré-tratamento (CYBULSKA et al., 2017, ROMANI et al., 2016), uma vez que a utilização deste produto sem a etapa de purificação pode auxiliar tanto na redução do custo do processo quanto na geração de bioprodutos desejáveis para o mercado.

Logo, a pesquisa desenvolvida teve como objetivo realizar o pré-tratamento organossolve das biomassas residuais de pinus e eucalipto, utilizando como solvente a glicerina bruta. Ao fim do processo, é esperado elevadas taxas de deslignificação em ambas as biomassas, um fracionamento eficiente da celulose, hemicelulose e lignina, além de obtenção de outros bioprodutos de interesse econômico e valor agregado, importantes na viabilização do processo e no avanço de biorrefinarias lignocelulósicas integradas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal do estudo foi realizar o pré-tratamento das biomassas florestais residuais, de pinus e eucalipto, utilizando como solvente a glicerina bruta e avaliar os resultados de deslignificação promovida, o fracionamento eficiente e a obtenção de demais produtos com valor comercial, integrando o processo ao conceito de biorrefinarias.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar as biomassas residuais de pinus e eucalipto, permitindo avaliar sua composição e estrutura antes e após o pré-tratamento;
- Verificar o comportamento de ambas as biomassas ao pré-tratamento com relação à deslignificação e manutenção da fração celulósica nos sólidos pré-tratados;
- Avaliar a etapa de lavagem dos sólidos pré-tratados, após separação da fração líquida, utilizando diferentes solventes;
- Validar o uso da glicerina bruta, em comparação aos efeitos provocados pela glicerina purificada;
- Viabilizar e otimizar a recuperação da lignina removida das biomassas, bem como avaliá-las quanto aos aspectos físico-químicos, comparando-as com a lignina comercial;
- Analisar o licor negro quanto à sua composição, e possíveis aplicações em um processo continuado e integrado de biorrefinarias.
- Avaliar demais produtos obtidos com o pré-tratamento organossolve.

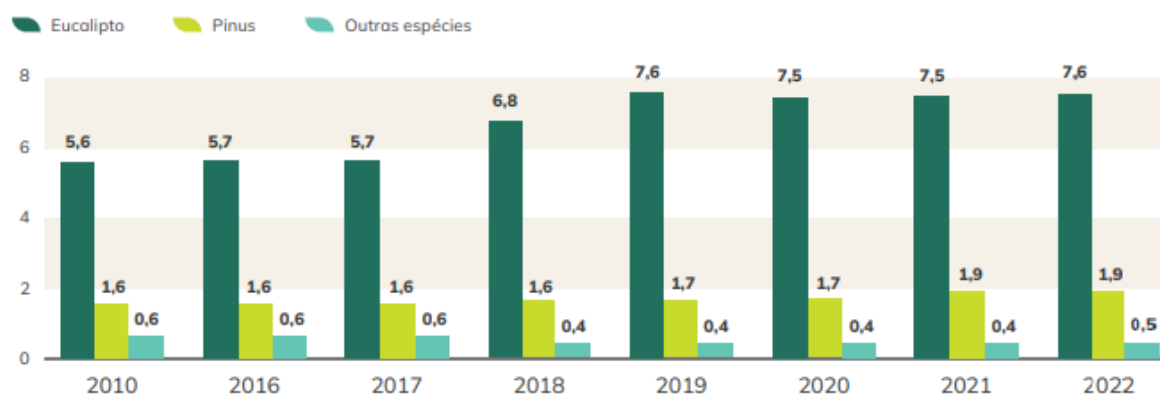
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Indústria florestal e as biomassas residuais

A indústria florestal no Brasil é um ramo muito forte e consolidado, que impacta forte e positivamente a economia do país. De acordo com o último relatório apresentado pelo IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores), tem-se que o setor, além de apresentar crescimento considerável, no ano 2022 gerou cerca de 2,6 milhões de empregos, obtendo uma receita bruta acima de 250 bilhões de reais.

Nesse mesmo relatório (IBÁ, 2023), em relação aos dados produtivos, o setor florestal teve recorde de produção com 25 milhões de toneladas de celulose sendo o Brasil o maior produtor mundial, além de 11 milhões de toneladas de papel e 8,5 milhões de m<sup>3</sup> de painéis de madeira. As duas principais espécies cultivadas pela indústria florestal são Eucalipto e Pinus, e a Figura 1, mostra o aumento das áreas plantadas ao longo dos anos.

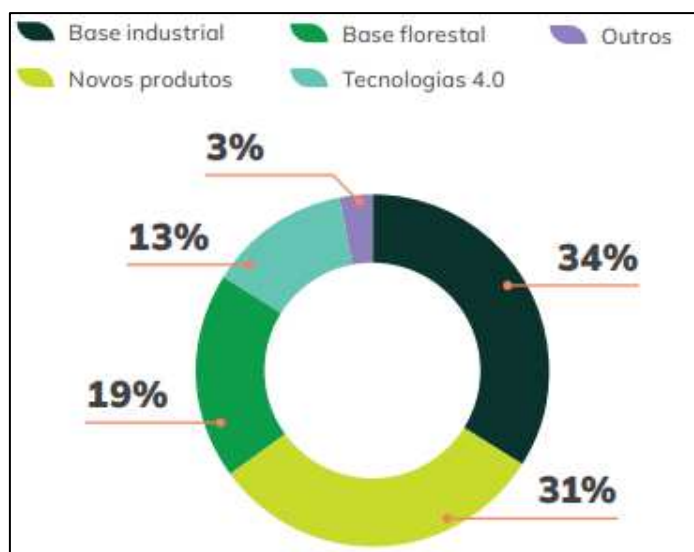
Figura 1- Áreas plantadas no Brasil nos últimos 12 anos, em milhões de hectares



Fonte: ESG TECH, Projeto Arvoredo, 2022 – Relatório IBÁ 2023.

O setor também vem se destacando há vários anos como um modelo de bioeconomia aplicada em largas escalas, se preocupando com o equilíbrio entre produzir e conservar, investindo cada vez mais na pesquisa e desenvolvimento, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento do setor florestal em 2022



Fonte: Relatório IBÁ 2023.

Pelo setor florestal, as árvores são vistas como próprias biorrefinarias, sendo possível gerar por meio de vários processos, diversos produtos dos mais variados segmentos (ALVIM et al., 2020). A partir das fibras da madeira, podem ser produzidos mais de 5000 bioprodutos como fraldas, roupas, embalagens, e da lignina geralmente produz energia, utilizada no próprio setor, e novos produtos têm sido desenvolvidos, além das demais partes das árvores onde podem ser obtidos compósitos, extrativos, óleos, e uma gama variada de produtos.

Visto que a indústria florestal possui grandes empresas no ramo, que apresentam alto grau tecnológico e aumento crescente na produção, estas vêm intensificando os investimentos na utilização total das florestas, principalmente dos resíduos gerados. Logo, possibilitam novos usos e aplicações como exemplos a lignina funcionalizada, o etanol de segunda geração, bioprodutos inovadores utilizados na indústria química, essenciais para atender às demandas atuais e futuras da população, tanto nas áreas energéticas quanto nas demais citadas de interesse geral (IPEF, 2022).

Esses resíduos florestais mencionados anteriormente, em termos de biomassas, em sua grande maioria são compostos pelas sobras de madeira decorrentes de processamento físico, mecânico ou químico, materiais que apresentam elevado poder energético (BRAGATTO, 2010). Dentre os resíduos da



indústria específica de celulose, se destacam os provenientes do descascamento e picagem das toras, que na maioria das vezes são deixados no campo.

Para que esses desperdícios sejam sanados e esses resíduos ganhem aplicações mais nobres, é necessário que se tenha desenvolvido métodos de aplicação eficientes das biomassas lignocelulósicas residuais e processos que objetivem a redução dos custos, sendo medidas obrigatórias para se obter uma plataforma de produção atraente e rentável (ROMANI et al., 2016).

De maneira positiva, segundo Menezes et al (2022), nas últimas décadas tem aumentado a quantidade de estudos que vêm buscando desenvolver e aprimorar métodos eficazes para aproveitamento dos resíduos e transformação em produtos de valor agregado, principalmente os de natureza lignocelulósicas, onde se encontram os gerados pelas florestas de produção.

Para melhor entendimento de como esses resíduos podem ser aplicados dentro de um processo de biorrefinarias, o conhecimento sobre as espécies florestais destacadas se faz necessário, visto que sua composição e formação terão impactos diretos na escolha dos procedimentos utilizados.

### **3.1.1 Cultura do Eucalipto**

O eucalipto é uma espécie amplamente utilizada no país, com extensas áreas plantadas em diversas regiões. Pertencente ao gênero *Eucalyptus*, é uma espécie de madeira dura, nativa da Austrália, que se tornou uma das espécies florestais mais cultivadas em diversas regiões devido à sua adaptabilidade, rápido crescimento e aplicações que oferece. Logo, tornou-se uma espécie de destaque, principalmente na indústria, devido aos seus benefícios econômicos, como discutido anteriormente.

Possui em sua composição principal, assim como outras biomassas lignocelulósicas, celulose, hemicelulose e lignina (Figura 3), sendo uma espécie versátil e com diversos usos em diferentes setores (GOMINHO et al., 2018).

Figura 3 - Imagem representativa do Eucalipto e composição química média



**COMPOSIÇÃO DO  
EUCALIPTO:**  
**Celulose (%): 30-45**  
**Hemicelulose (%):15-30**  
**Lignina (%): 17-30**  
**Cinzas (%): 1-2**  
**Extrativos (%): 2-5**

Fonte: Adaptada de GOMINHO et al., 2018.

A madeira de eucalipto possui características valorizadas em diversos ramos da indústria, apresentando propriedades como resistência, durabilidade e estabilidade dimensional, o que amplia a gama de aplicações possíveis. Na construção civil e indústria moveleira, o eucalipto é utilizado em estruturas por apresentar resistência mecânica, leveza e facilidade em ser moldado (KUMAR et al., 2018). Mas é na indústria de papel e celulose, que a espécie ganha destaque especial. A eucalipto é amplamente utilizado na produção de papel e celulose devido à sua alta produtividade e qualidade das fibras, principalmente por apresentar fibras longas que são desejadas na fabricação de papéis finos e produtos de celulose (BRADSHAW et al., 2019; MORAES et al., 2019).

A cultura do eucalipto representa uma faceta significativa na indústria florestal global, oferecendo uma variedade de produtos e desempenhando um papel crucial na economia de muitos países, assim como no Brasil. Na Figura 4, pode-se observar a área plantada de eucalipto em cada região do país.

Figura 4 - Área plantada de Eucalipto por regiões do país, em 2022



Fonte: CANOPY, 2022.

A região Sudeste se destaca por ter a maior área plantada, cerca de 46% do total, correspondendo à 3,49 milhões de hectares, aproximadamente. As condições climáticas e de solo da região são alguns dos fatores que justificam a elevada adaptabilidade da espécie e elevada produção. De acordo com Hassan et al. (2020), em condições ideais, algumas espécies de eucalipto podem alcançar taxas de crescimento superior a um metro por ano, permitindo ciclos de colheita relativamente curtos em comparação com demais espécies florestais. Essa rápida taxa de crescimento contribui significativamente para a eficiência dos sistemas de produção florestal, e as empresas intensificam essa eficácia investindo continuamente no melhoramento genético das espécies.

Do ponto de vista econômico, o cultivo de eucalipto pode representar uma fonte estável de receita para os produtores. A rápida taxa de crescimento reduz o tempo necessário para alcançar a maturidade, diminuindo os custos de produção e aumentando o retorno sobre o investimento (VIEIRA et al., 2020).

Ambientalmente, o cultivo de eucalipto gera debate constante devido a preocupações com impactos negativos, como a alteração do uso da terra e o consumo

de água (SANTOS et al., 2021). No entanto, quando manejado de maneira sustentável, o eucalipto pode oferecer benefícios ambientais relevantes, como auxílio na fixação de carbono e na restauração de áreas degradadas. Além disso, seu uso em substituição a madeiras menos sustentáveis pode contribuir para a conservação de espécies nativas (GONÇALVES et al., 2020).

De forma resumida, o eucalipto é uma espécie com valor econômico substancial devido à sua produtividade, características da madeira e diversidade de aplicações. Embora apresente desafios ambientais que exigem manejo cuidadoso, seu cultivo pode ser realizado de maneira sustentável para maximizar seus benefícios econômicos e ambientais. Com o crescimento contínuo da demanda por recursos renováveis, o eucalipto continua a desempenhar um papel importante tanto na economia global quanto na gestão responsável dos recursos naturais.

Ainda, por ser uma espécie de elevada representatividade no país, os estudos e pesquisas envolvendo o eucalipto sempre serão necessários, principalmente os que se destinam a desenvolver novos processos, produtos e usos da espécie em questão.

### **3.1.2 Cultura do Pinus**

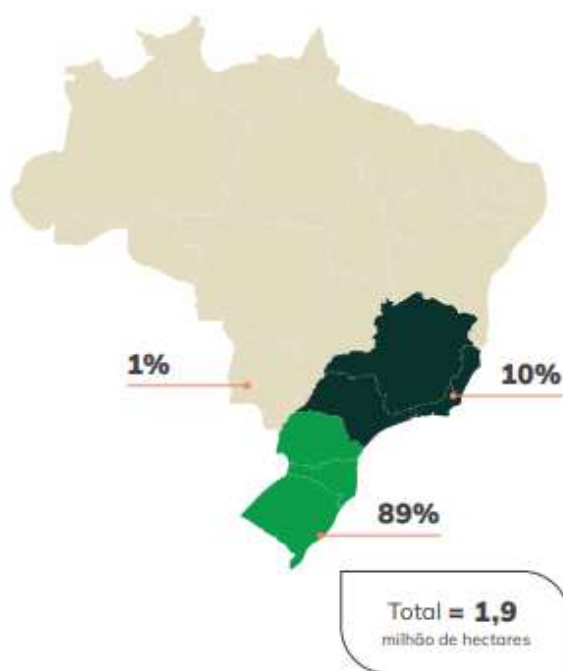
O gênero *Pinus* engloba diversas espécies de árvores coníferas amplamente cultivadas em várias partes do mundo, possuindo características específicas e aplicações variadas. É uma espécie conhecida pela sua adaptabilidade a condições climáticas variadas e solo diversos, e apresenta crescimento relativamente rápido (RATCLIFF & THORSEN, 2018).

Atualmente, ocupa o segundo lugar de espécies com maior expressividade na indústria florestal. Na indústria de papel e celulose, o pinus fornece fibras longas e resistentes, essenciais para obtenção de papéis de alta qualidade, e também tem aplicação significativa na produção nacional de lápis.

A madeira também é bastante valorizada devido às propriedades de interesse pelo mercado como alta qualidade, leveza, resistência e facilidade de processamento, gerando uma gama variada de aplicações industriais, incluindo construção civil com fabricação de laminados e chapas, fabricação de móveis (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2021).

No Brasil, espécies do gênero vêm sendo plantadas há muitos anos com destaque para a região sul, local onde se desenvolveu bem, fazendo da região a principal fornecedora de madeira de pinus, representando 89% do total de produção, cerca de 1,69 milhão de hectares, como demonstra a Figura 5.

Figura 5 - Área plantada Pinus no país: ano-base 2022



Fonte: CANOPY, 2022.

A produtividade do pinus no Brasil foi estimada em 30,9 m<sup>3</sup>/ha/ano, com uma duração média do ciclo de 16,3 anos. Sua composição, assim como demais biomassas, se dá basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, com destaque para um teor elevado de extrativos, como é possível observar na Figura 6.

Figura 6 - Imagem representativa do Pinus e sua composição média



**COMPOSIÇÃO DO PINUS:**

**Celulose (%): 35-50**

**Hemicelulose (%): 15-25**

**Lignina (%): 25-35**

**Cinzas (%): 1-2**

**Extrativos (%): 5-10**

Fonte: Adaptada de VAIDYA et al., 2022.

Demais aplicações da espécie que se pode destacar estão ligadas a produção de resinas comerciais, aplicações químicas, farmacêuticas e a produção de óleos essenciais. Os óleos extraídos das folhas e resinas de algumas espécies têm aplicação em aromaterapia, produtos de limpeza e cosméticos, devido às suas propriedades antibacterianas e aromáticas (TOSCANO et al., 2020).

No aspecto econômico, o pinus desempenha um papel importante da economia nas regiões que possuem em plantações comerciais, gerando empregos diretos e indiretos em várias etapas da cadeia produtiva (ABDUL-HAMID et al., 2019).

Ambientalmente, o cultivo de pinus pode ter impactos positivos e negativos. Em termos positivos, o pinus pode contribuir para o sequestro de carbono e para a restauração de solos degradados (SANTOS et al., 2022). No entanto, preocupações ambientais incluem a perda de biodiversidade em áreas onde o pinus substitui ecossistemas naturais.

Além disso devido à alta inflamabilidade de suas folhas e resinas presentes, as plantações de pinus exigem cuidados especiais relacionados à prevenção de incêndios florestais. Algumas práticas como manejo adequado dos resíduos vegetais, limpeza de áreas próximas a plantações e implementação de medidas de combate a incêndios são essenciais para mitigar os riscos (PAUSAS & KEELEY, 2019).

Logo, é possível concluir que o pinus é uma espécie florestal de grande importância econômica no país devido a sua ampla utilização e aplicabilidade, nos mais diversos segmentos industriais. O manejo sustentável e adequado das florestas de produção de pinus é requisito mínimo para sucesso produtivo da espécie (SANTOS et al., 2022).

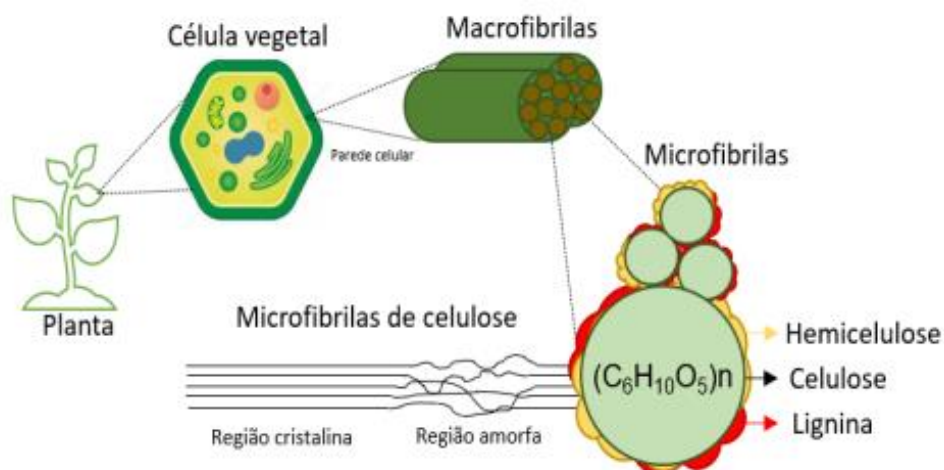
## 3.2 Biomassas Lignocelulósicas

### 3.2.1 Estrutura e complexidade das biomassas

As biomassas lignocelulósicas, abundantes no país, possuem uma estrutura complexa constituída principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina, e em menores quantidades de cinzas e extrativos. A variação da composição se dá em consequência da espécie, melhoramento genético, clima, entre outros.

A Figura 7 demonstra como fibras de celulose se entrelaçam com lignina e hemicelulose, formando uma estrutura de forte ligação, o que favorece a estabilidade e rigidez da célula vegetal. Porém, a complexidade do arranjo ocasiona sérias restrições para a produção de biocombustíveis e obtenção de demais bioprodutos de interesse, sendo necessário conhecer os componentes separadamente (MEIGHAN, 2016).

Figura 7 - Estrutura e constituição das biomassas lignocelulósicas



Fonte: GUERI et al., 2021.

Para um melhor aproveitamento das biomassas no cenário energético como um todo, essa estrutura complexa e recalcitrante precisa ser rompida, e seus componentes principais separados, possibilitando um uso eficiente deles.

As biomassas lignocelulósicas se sobressaem como fontes renováveis na transição energética global, envolvendo a substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis. (SIMS et al., 2010).

Essa redução da dependência dos combustíveis fósseis é um passo importante, principalmente quando se relaciona as mudanças climáticas e diversos impactos já sentidos em todo mundo.

Considerando a produção de biocombustíveis, as biomassas apresentam, além de grandes áreas produtivas, inúmeras culturas que têm elevada produção no país, e podem representar uma redução de custos para a obtenção de biocombustíveis e bioprodutos variados (KANE, 2022).

### **3.2.2 Composição principal: celulose, hemicelulose e lignina**

A biomassa lignocelulósica apresenta em sua composição predominantemente lignina, celulose e hemicelulose, sendo considerada um dos recursos renováveis mais abundantes no mundo (SUN et al., 2023). Esses três componentes formam um material compósito complexo, com ligações complexas e coesas, o que confere grande resistência ao material (LU et al., 2021).

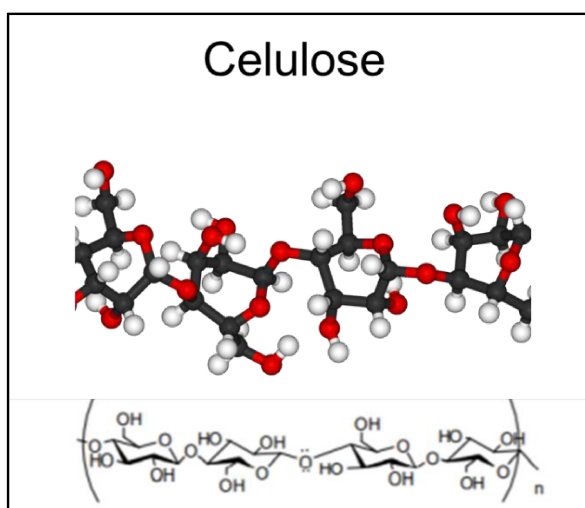
Entre os componentes da biomassa, o principal é a celulose, que se trata de um polímero natural, um polissacarídeo, responsável por constituir cerca de 30-45% do material lignocelulósico. Sua unidade de repetição é a glicose, sendo, portanto, um homopolímero de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , composta por monômeros de glicose unidos por uma ligação glicosídica, linear e majoritariamente cristalina.

De acordo com Chin et al. (2014), acredita-se que a presença das fortes ligações intermoleculares de hidrogênio entre as cadeias de celulose é o que evita com que a celulose seja facilmente dissolvida em solventes comuns. Devido a sua forma e às fortes ligações, a celulose apresenta resistência química e biológica, além de ser insolúvel em água e em grande número de solventes (SANTOS et al., 2012).



A fração celulósica possui uma grande versatilidade, o que recentemente tem despertado o interesse de estudos mais complexos, envolvendo principalmente o uso do componente no formato de micropartículas, originando diversos bioprodutos de origem renovável e essenciais ao mercado. Logo, a nanocelulose e as microfibrilas de celulose são tratadas como materiais de destaque por terem características como resistência, leveza e impermeabilidade. (LI et al., 2020). A estrutura da celulose segue apresentada pela Figura 8.

Figura 8 - Estrutura química da celulose



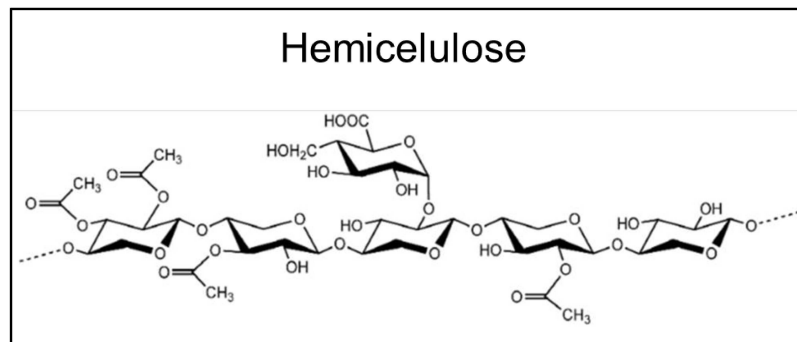
Fonte: Adaptado de BARBIERI et al., 2021.

Outro componente que integra as biomassas de forma expressiva é a hemicelulose, que possui um teor bem variável dependendo da espécie, podendo variar entre 15-30% da biomassa lignocelulósica (REYES et al., 2013). As hemiceluloses são heteropolissacarídeos ramificados e amorfos, compostos principalmente por pentoses como xilose e arabinose, além de apresentar hexoses (glicose, galactose, manose, frutose) e ácidos como glicurônico e galacturônico (YANG et al., 2011).

Estes polissacarídeos são ligados à celulose se entrelaçando com as microfibrilas e, conseqüentemente, formando a parte estrutural da parede celular. Como é possível observar na Figura 9, a hemicelulose encontra-se em forte associação com a celulose na parede celular, onde a interação ocorre devido às

ramificações que proporcionam estabilidade e flexibilidade, impedindo colapso entre moléculas de celulose e de fibras paralelas (OLIVEIRA, 2017). Devido à sua natureza amorfa, as hemiceluloses são facilmente extraídas por pré-tratamentos hidrotérmicos.

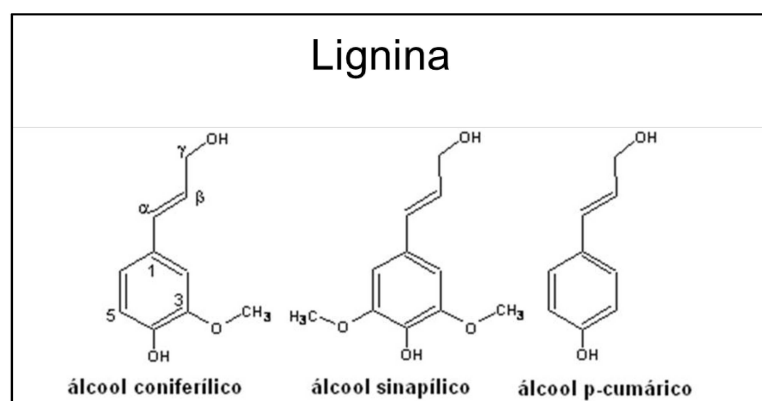
Figura 9 - Estrutura química da hemicelulose



Fonte: Adaptado de BARBIERI et al., 2021.

Quanto à lignina, ela se trata de uma macromolécula abundante na biomassa lignocelulósica, representando cerca de 17-30 % de sua composição. É um polímero tridimensional amorfo, sua estrutura é complexa e formada por três unidades diferentes de fenilpropanos sendo: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, como é possível observar na Figura 10.

Figura 10 - Unidades formadoras da lignina



Fonte: Adaptado de BARBIERI et al., 2021.

A lignina tem papel fundamental na formação estrutural das plantas, e pode ser entendida como um preenchimento dos espaços vazios que existem entre celulose e hemicelulose, logo promovendo o suporte na parede celular e dando resistência e rigidez à estrutura da planta. Além disso, por possuir propriedades hidrofóbicas e ter em sua composição unidades fenólicas, a lignina propicia à planta, resistência biológica contra insetos e microrganismos. (MEIGHAN et al., 2017).

Nos últimos anos, além do número de estudos envolvendo o uso da lignina, o investimento em tecnologia por parte de grandes empresas tem sido destaque. Com múltiplas aplicações, a lignina pode ser utilizada como combustível sólido para caldeiras, produção de resinas fenólicas, poliésteres, dispersantes, surfactantes, além de ser material precursor para a obtenção de compostos fenólicos de baixa massa molecular (OLIVEIRA, 2016). Além dos principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina), as biomassas lignocelulósicas ainda apresentam extrativos e cinzas em sua composição.

### **3.3 Pré-tratamento de biomassas: tipos e aplicações**

O pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas, de forma geral, tem como objetivo remover ou modificar as frações lignina e hemicelulose, aumentando assim a acessibilidade à celulose, possibilitando a sua conversão em produtos de interesse como biocombustíveis e demais compostos químicos (KUMAR et al. 2009).

Logo, ao submeter uma biomassa lignocelulósica às etapas de pré-tratamento, espera-se que o processo promova a separação dos principais componentes, sem degradá-los. Os pré-tratamentos podem promover a ruptura das estruturas da biomassa, além de remover a hemicelulose e a lignina como mencionado anteriormente, se espera reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade e a área específica dos materiais (LIMA et al., 2019).

Mesmo atingindo os objetivos citados, para que o pré-tratamento seja considerado eficiente, ele deve também evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de bioprodutos que possam inibir os microrganismos fermentadores. Esses pontos precisam ser levados em consideração ao escolher o solvente, bem

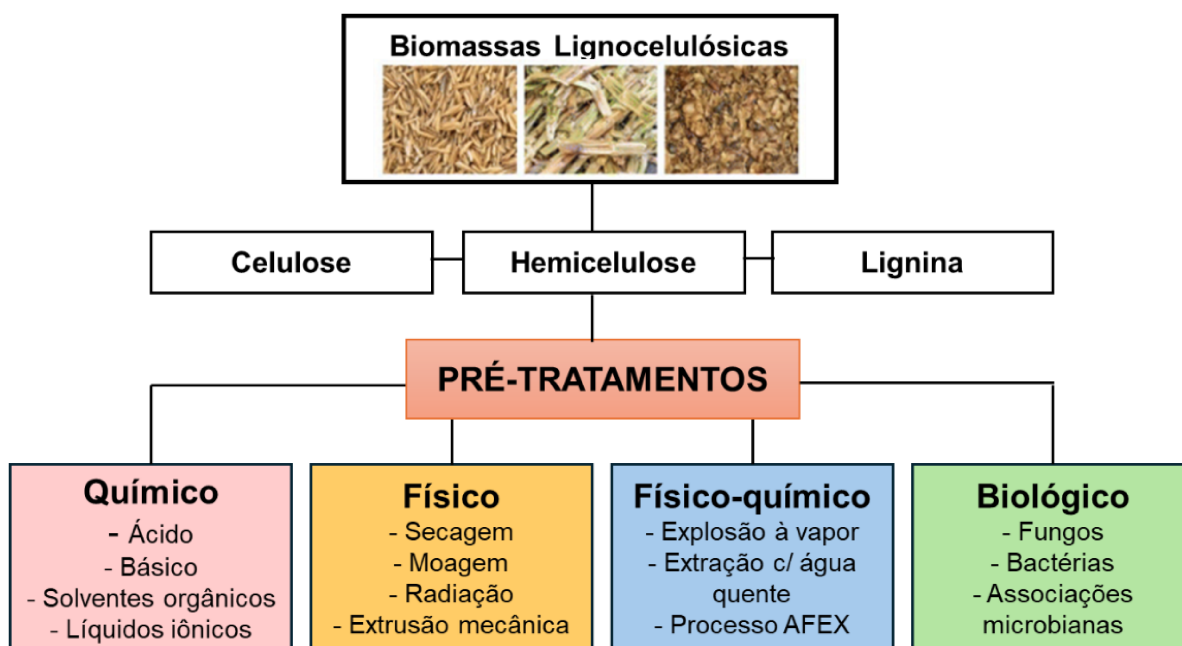
como, em quais condições experimentais trabalhar e uso ou não de catalisadores, entre outros parâmetros.

Os pré-tratamentos são classificados em variados tipos, diferenciando-se pelos métodos empregados, solventes utilizados, rendimentos esperados e efeitos distintos que se deseja obter, considerando as características e composição da biomassa lignocelulósica utilizada. Para Sun et al. (2015), um pré-tratamento ideal deve ser economicamente viável, além de possuir a capacidade de fracionar e recuperar a maioria dos principais componentes químicos (isto é, celulose, hemicelulose e lignina) na forma utilizável.

A escolha de pré-tratamento adequado deve permitir um fracionamento efetivo da biomassa e o uso de material pré-tratado em cargas de alto teor de sólidos nos processos de sacarificação e fermentação (ROMANI et al., 2016). Além disso, também é importante que sua eficácia leve em consideração um baixo custo no processo, facilidade na recuperação de compostos presentes no hidrolisado, seja ambientalmente correto e de fácil recuperação de reagentes químicos utilizados.

Conforme detalhado anteriormente, diversos tipos de pré-tratamentos podem ser aplicados às biomassas. Alguns deles podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 - Tipos de pré-tratamentos aplicados as biomassas lignocelulósicas



Fonte: Adaptado de Meneses et al., 2020.

Dentre os tipos apresentados, o pré-tratamento físico é aquele responsável por promover a redução do tamanho das partículas das biomassas por meio de forças externas, aumentando assim a área disponível para que ocorram as reações químicas desejadas, e utilizando para isso diversos tipos de equipamentos (MOHAPATRA et al., 2020). Entre eles, pode-se citar a secagem das biomassas para processos posteriores; a moagem que tem como maior objetivo ampliar a área superficial do material; o hidrotérmico, que tem bons resultados na quebra de ligações hemicelulose-lignina; o uso de radiação; a extrusão; entre outros (KUMAR et al, 2009).

O pré-tratamento físico, geralmente é responsável por um aumento de custo do processo (BEHERA et al., 2014). Devido a esse fato, esse tipo de pré-tratamento pode ser combinado a outros métodos, obtendo assim melhores resultados (MORETTI et al, 2016), como exemplo o uso de pré-tratamentos físico-químicos com a explosão à vapor, a extração com água quente, entre outros.

Outro pré-tratamento que pode ser aplicado às biomassas lignocelulósicas é o biológico. Neste tipo de pré-tratamento são utilizados fungos, bactérias ou até mesmo associações microbianas para promover a degradação da lignina e hemicelulose, presentes na biomassa (DAS, L. & GOYAL, A., 2021).

Já o processo químico de pré-tratamento das biomassas é o mais empregado, aplicando utilizando os mais diversos produtos químicos, e o tipo do reagente utilizado é o que classifica o processo, ou seja, tratamentos básicos, ácidos ou organossolve (PADILHA et al., 2019).

Esse tipo de pré-tratamento aplicado às biomassas lignocelulósicas é o de maior aplicabilidade, devido aos benefícios técnicos e econômicos obtidos. Os solventes ácidos são amplamente estudados e apresentam vantagens como o aumento da área específica, solubilização da fração hemicelulósica e remoção da lignina (MOOD et al., 2013). Porém, também possuem pontos negativos como a dificuldade de recuperação do ácido, sua corrosão e custo (SANTOS et al., 2012). Geralmente são utilizadas soluções ácidas diluídas, a fim de não provocar a degradação das frações, além de auxiliar na redução financeira do processo.

O pré-tratamento químico de natureza básica, objetiva principalmente a remoção da lignina e preservação da celulose e hemicelulose, vantagens geralmente desejadas e que podem ser obtidas por esse método. Apesar de remover grande parte

da lignina da biomassa como se almeja, o tratamento alcalino, na maioria das vezes, é mais caro do que o ácido (AKHTAR et al., 2016).

Outro pré-tratamento químico que pode ser citado e é alvo desse trabalho de pesquisa, é o que utiliza solventes orgânicos. Denominado organossolve, esse pré-tratamento vem apresentando resultados de interesse para a indústria gerando bioprodutos de interesse econômico e comercial, e chamando atenção na possibilidade de integração de biorrefinarias lignocelulósicas.

### **3.3.1 Pré-tratamento organossolve**

O método organossolve tem ganhado força nas pesquisas que envolvem sua utilização, pois apresenta vários requisitos desejados para pré-tratamentos eficientes, incluindo seletividade de componentes, celulose altamente digerível, baixa produção de inibidores, solventes não corrosivos e potencialmente recicláveis (SUN et al., 2022). A utilização desse tipo de tratamento é uma estratégia promissora para a valorização das biomassas lignocelulósicas e pode facilitar a transição para uma maior utilização de matérias-primas renováveis dentro do conceito de biorrefinarias (CHIN et al., 2020).

De acordo com Rabelo et al. (2023), o pré-tratamento organossolve ainda solubiliza a lignina e a hemicelulose na fase líquida e resulta em uma fração de celulose sólida de alta pureza. Dentre os tipos de pré-tratamento, o organossolve destaca-se, como mencionado anteriormente, não só pela eficiência de fracionamento, mas também por seu potencial de expansão dentro de biorrefinarias integradas (ZHANG et al., 2020).

Ressalta-se que após o pré-tratamento organossolve, são produzidas duas frações principais: uma fração sólida, rica em celulose, e uma fração líquida, composta principalmente por lignina (FERREIRA et al., 2020). Dependendo das condições operacionais, ambas as frações podem conter diferentes quantidades de hemicelulose. Da mesma forma, uma pequena fração de monômeros e oligômeros de celulose é extraída para a fração líquida, enquanto a lignina ainda pode estar presente na fração sólida, dependendo da eficiência de deslignificação (CHEN et al., 2021).

O processo utilizando solventes orgânicos, em condições controladas de temperatura e pressão, tem grande chance de se estabelecer industrialmente (Li et al., 2021). Espera-se que, através do desenvolvimento e/ou adaptação de equipamentos, melhorias nos processos de reciclagem de solventes, condições eficientes de fracionamento e melhoria dos aspectos econômicos e ambientais, o pré-tratamento organossolve possa ser consolidado em níveis comerciais e econômicos praticáveis.

O principal fator de valorização do pré-tratamento organossolve está na sua eficiência de remover a lignina e possibilitar a recuperação dessa fração de forma pura, além do alto rendimento de polpa celulósica acessível para processos subsequentes, como a hidrólise enzimática para produção de etanol e outros bioprodutos, matérias-primas potenciais para as biorrefinarias (SANNIGRAHI et al., 2010). Além disso, esse método tende a resultar em produtos finais com menor formação de subprodutos tóxicos, quando comparado a outros pré-tratamentos químicos (MARTÍNEZ et al., 2016).

Os métodos de pré-tratamento organossolve variam conforme o tipo de solvente utilizado, a concentração desse solvente, as condições de temperatura e o tempo de reação na qual as biomassas são submetidas. Exemplos de solventes comumente empregados incluem etanol, metanol, glicerol, ácido acético, ácido fórmico, e a escolha do solvente influencia diretamente na eficiência de remoção da lignina e na recuperação dos componentes celulósicos (HUIJGEN et al., 2010).

Porém, o pré-tratamento organossolve apresenta algumas desvantagens relevantes que precisam ser consideradas, como alto custo da maioria dos solventes orgânicos, alto investimento de capital no equipamento devido à natureza altamente volátil de muitos solventes orgânicos, toxicidade de alguns solventes orgânicos como metanol (JOSEPH et al., 2023). Esse fator também favorece o estudo do glicerol, ainda mais por se tratar de um reaproveitamento industrial.

Dentre os solventes que podem ser aplicados nesse tipo de pré-tratamento e levando em consideração as questões problemáticas relatadas acima, diversos autores vêm pesquisando sobre utilização de glicerina no pré-tratamento de biomassas, e avaliando os resultados obtidos (VAIDYA et al., 2022; TANG et al., 2020, MEIGHAN et al., 2017; MORETTI et al., 2016). A glicerina torna-se ainda mais

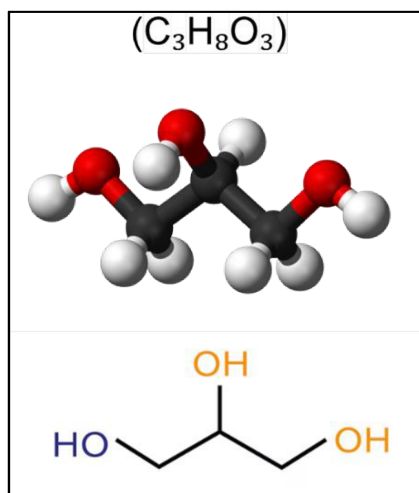
atraente devido ao seu baixo valor de mercado, o que pode auxiliar na redução de custo do processo como todo.

### 3.3.2 Glicerol e seu uso como solvente

O glicerol é um composto químico pertencente à família dos álcoois e sua estrutura química consiste em três grupos hidroxilas, onde cada carbono no glicerol está ligado a uma hidroxila (-OH). Possui, ainda, características típicas de álcoois, como a capacidade de formar ésteres e éteres por meio de reações químicas (ÁLVAREZ-GUERRA et al., 2014).

Devido a presença das hidroxilas na molécula, o glicerol é altamente hidrofílico, o que significa que possui uma afinidade natural pela água, sendo capaz de atrair e reter umidade do ambiente (ZHANG et al., 2017). Na Figura 12, pode-se observar a estrutura química do glicerol

Figura 12 - Estrutura química do glicerol (1,2,3-propanotriol)



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

O glicerol consiste em uma substância química de propriedades versáteis, e a combinação única de propriedades físicas e químicas, faz com que ele seja amplamente utilizado em diversas indústrias alimentícias como umectante, solvente, e na indústria farmacêutica e cosmética, é um componente comum em cremes, loções e medicamentos. O glicerol é um líquido viscoso, incolor, inodoro, não volátil à temperatura ambiente e possui alta estabilidade química, sendo não reativo com outros compostos comuns (BHATIA et al., 2012).



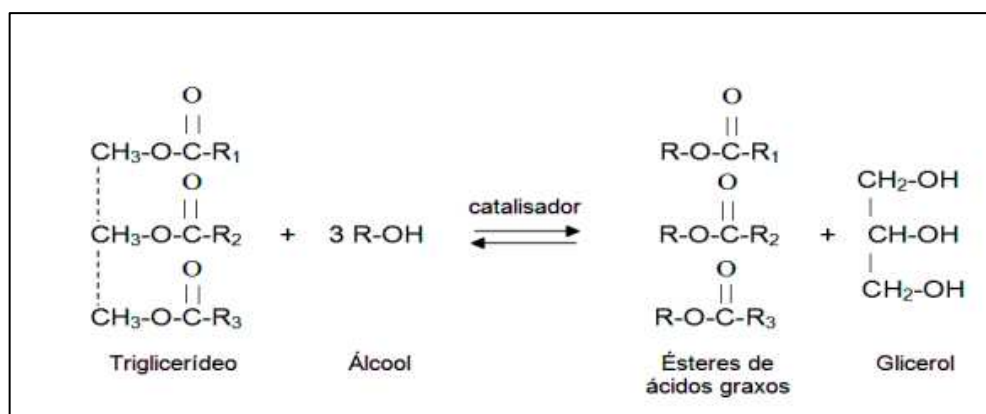
Sua natureza confere propriedades que permitem a formação de ligações de hidrogênio, o que o torna solúvel em outros solventes orgânicos (VEJA et al. 2004). Além disso, possui um ponto de fusão relativamente baixo (aproximadamente 18,2 °C) e um ponto de ebulição elevado, em torno de 290 °C, o que facilita sua manipulação em diferentes processos industriais, tornando sua aplicação como solvente, nos pré-tratamentos de biomassa, ainda mais interessante.

No estudo da aplicação da glicerina como solvente, vale esclarecer inicialmente a diferença entre os termos glicerol e glicerina. Glicerol é a nomenclatura utilizada para denominar o composto 100% puro, enquanto o termo glicerina aplica-se aos produtos geralmente comerciais, que contenham 95% ou mais de glicerol em sua composição (FELIZARDO et al., 2006).

O glicerol pode ser obtido tanto por processos naturais quanto sintéticos. Na natureza, é um coproduto do processo de decomposição de gorduras e óleos animais e vegetais, como na indústria de biodiesel (ROMANI et al., 2016).

No contexto de biorrefinarias e atrelado à produção de biodiesel citada acima, o glicerol é um dos coprodutos gerados por meio da reação de transesterificação, como pode-se observar na Figura 13.

Figura 13 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel



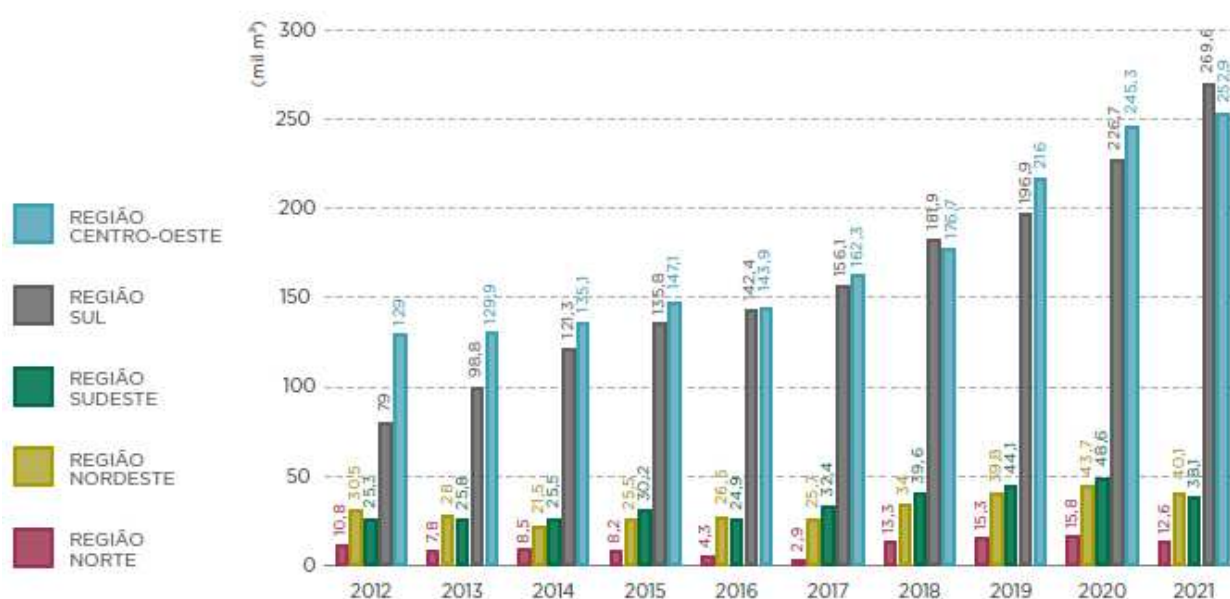
Fonte: Adaptado de MEHER et al., 2006.

Por meio do processo de transesterificação para produção de biodiesel, a glicerina é principal coproduto gerado, e aproximadamente 10% do volume total de

biodiesel correspondem a glicerina (DASARI et al., 2005) de produção, gerando assim uma elevada quantidade nas biorrefinarias em sua forma bruta.

No âmbito da glicerina gerada pelas plantas de produção de biodiesel, e conforme o Relatório Anual da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2022) apresenta-se na Figura 14, a quantidade produzida ao longo de uma série histórica de 10 anos de processo produtivo.

Figura 14 - Glicerina gerada durante a produção de biodiesel ao longo de 10 anos



Fonte: ANP, 2022.

Em 2021, foram gerados cerca de 614 mil m<sup>3</sup> de glicerina como coproduto, em sua versão bruta, ou seja, sem que seja submetida aos processos de purificação. Como a etapa de purificação é dispendiosa, muitas vezes não é economicamente viável, e as biorrefinarias de biodiesel, utilizam a glicerina em aplicações menos nobres, como a queima.

O uso desse solvente em sua forma bruta vem sendo estudado no pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas, com resultados bastante satisfatórios (ROMANI et al., 2016). Um dos estudos que podem ser citados é o de Baker & Eedye (2017), em que os pesquisadores avaliaram, em diferentes biomassas, lignocelulósicas o uso da glicerina como solvente, obtendo diversas vantagens como o baixo custo do solvente, alto rendimento de glicose na hidrólise enzimática (25% superior ao processo convencional com etanol), menor consumo de energia e

preservação da estrutura molecular da lignina, o que facilita sua conversão em produtos de alto valor agregado. Santos et al. (2018) aplicando no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar a glicerina bruta como solvente, obteve uma taxa de deslignificação equivalente à 79%. Também em seu trabalho sobre a valorização das biomassas por meio do processo organossolve, Romani e colaboradores (2016) aplicaram a glicerina no tratamento de biomassa de eucalipto, atingindo índices de deslignificação elevados, além da manutenção da celulose residual na biomassa.

Pelos resultados obtidos pelas pesquisas citadas, e revisões recentes sobre os pré-tratamentos orgânicos que utilizam o glicerol como solvente, pode-se apostar no seu uso em largas escalas e de grande valia na consolidação das biorrefinarias.

### **3.4 Biorrefinarias lignocelulósicas**

#### **3.4.1 Conceitos e Perspectivas**

O conceito em si traz que as biorrefinarias são basicamente unidades industriais de processamento de biomassas, onde os principais objetivos são: o aproveitamento integral das biomassas lignocelulósicas, a produção de biocombustíveis, a geração de bioprodutos e de energia, além do aproveitamento de todos os resíduos gerados (ALIO et al., 2020).

Logo, para que se desenvolvam e se consolidem as biorrefinarias integradas, essas precisam ter seus processos combinados entre si, podendo assim, apresentar um elevado grau de complexidade tecnológica e comercial. Trata-se de um tipo de indústria que possui uma abordagem inovadora e promissora, principalmente na conversão das biomassas em geral, dos resíduos agrícolas e florestais e demais fontes vegetais não alimentares. Se mostram relevantes na diversificação da matriz energética e química, por apresentarem uma proposta mais sustentável, com base em recursos renováveis e de menor impacto ambiental (BORAND et al., 2018).

Por serem capazes de processar diversas matérias-primas de origem renovável, as biorrefinarias lignocelulósicas se tornam altamente versáteis e adaptáveis às condições locais e às necessidades de mercado. Estas instalações não apenas contribuem para a segurança energética e a redução das emissões de gases de efeito estufa, mas também promovem o desenvolvimento econômico local ao criar

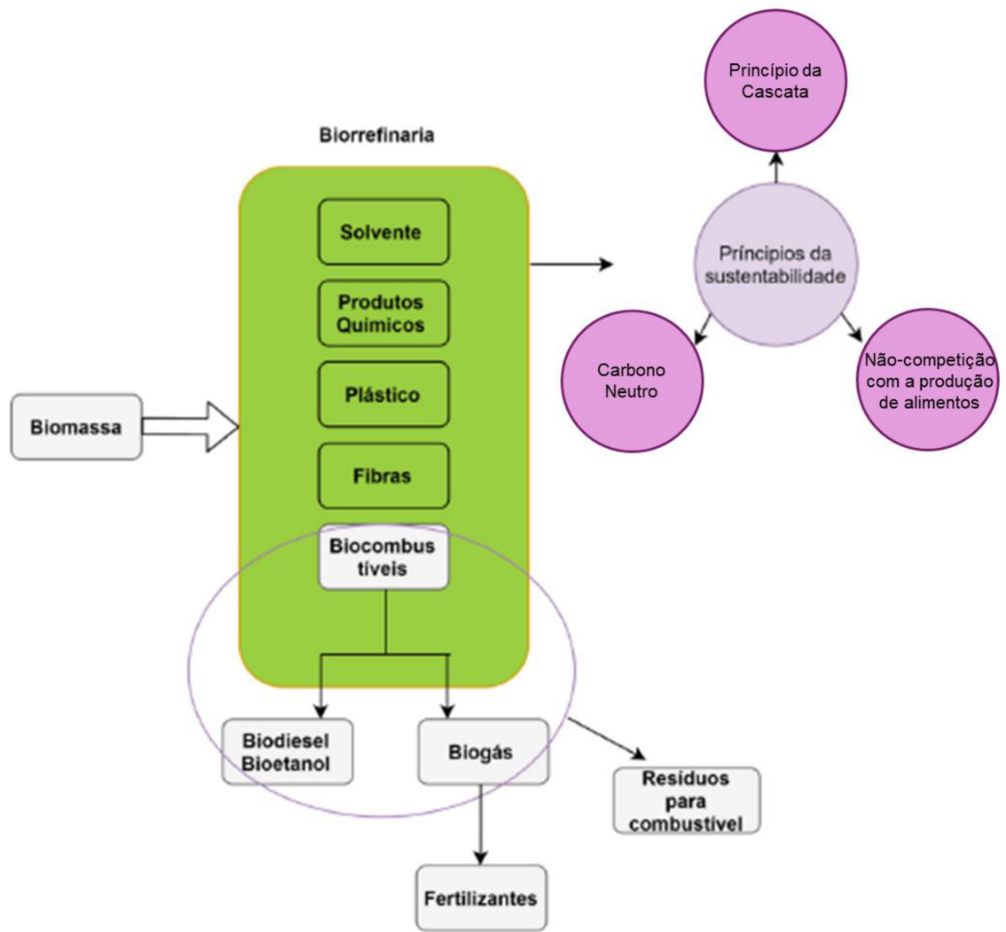
novas oportunidades de emprego e agregar valor aos recursos naturais disponíveis (RAGAUSKAS et al., 2014).

Nos últimos anos, houve um crescente interesse e investimento em pesquisas e tecnologias visando otimizar o desenvolvimento e a viabilidade dessas biorrefinarias no mercado (PADILLA et al., 2022). Os avanços tecnológicos e demais estudos estão focados na otimização dos processos de conversão, aumento da eficiência energética e redução dos custos operacionais (WU et al., 2021).

Novas abordagens, como a integração de biotecnologia avançada e processos de engenharia verde, estão sendo exploradas para maximizar o rendimento de produtos finais de alto valor a partir de matérias-primas lignocelulósicas (ALIO et al., 2020). Estratégias que proporcionem a integração de processos e maximização na obtenção dos coprodutos são peças-chave para que se tornem sustentáveis ambiental e economicamente (CHANDEL et al., 2021).

O esquema da Figura 15, mostra as diversas vertentes e os mais variados produtos que podem ser gerados em uma biorrefinaria lignocelulósica.

Figura 15 - Esquema de uma biorrefinaria integrada e suas aplicações



Fonte: Adaptado de SOUZA et al., 2020.

Na Figura 16, pode-se verificar a gama de produtos gerados por meio das biorrefinarias de biomassas diversas, alcançando um nicho industrial enorme e variável.

Figura 16 - Produtos e coprodutos das biomassas lignocelulósicas após etapa de pré-tratamento



Fonte: Araújo et al., 2022.

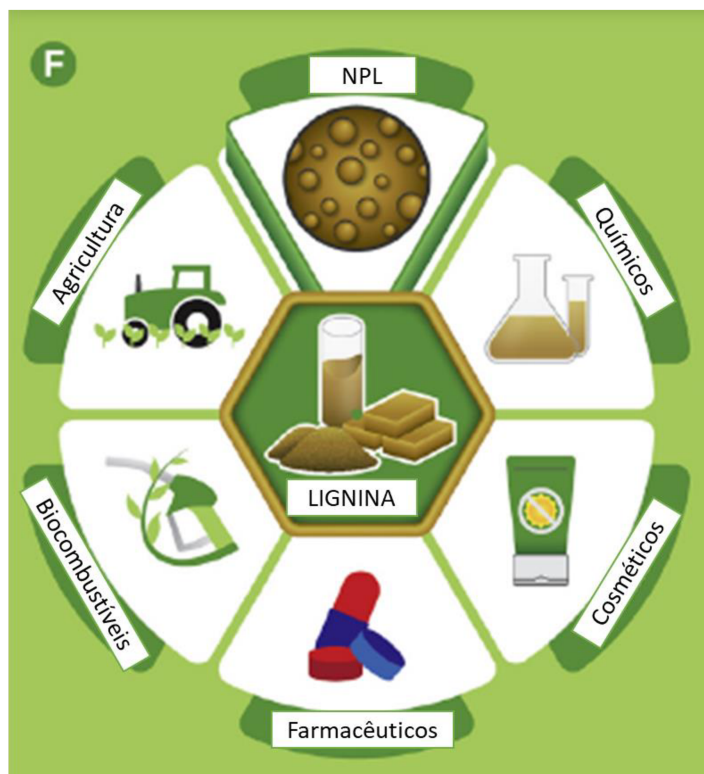
As perspectivas apontadas pelos estudos mais recentes, sugerem que está cada vez mais próxima a consolidação dessas indústrias de biomassas. Estudos que avaliam e desenvolvem processos diversos, realizam análises financeiras, ou mesmo se destinam a desenvolver equipamentos e técnicas eficientes, colaboram não só para o estabelecimento de uma vez por todas das biorrefinarias lignocelulósicas, mas também para a preservação e conservação do meio ambiente.

### 3.4.2 Produtos obtidos no pré-tratamento e suas aplicações nas biorrefinarias

Como demonstrado anteriormente na Figura 16, há um rol vasto de produtos gerados pelas biomassas durante o pré-tratamento. Considerando o processo organossolve, pode-se destacar a produção de uma grande quantidade de lignina de alta qualidade e livre de enxofre, adequada para produzir aromáticos e produtos químicos finos (PIN et al., 2020) ou materiais de base biológica, como nanopartículas e fibras de carbono (SCHNEIDER et al, 2021).

Na Figura 17, são elencadas as diversas aplicações das ligninas obtidas das biomassas lignocelulósicas, nas mais diversas áreas da indústria, desde produção de nanopartículas de lignina (NPL) até mesmo na indústria farmacêutica.

Figura 17 - Aplicações e usos da lignina nos diversos setores industriais



Fonte: Adaptado de Scheneider et al., 2021.

De acordo com pesquisas e relatórios recentes, o mercado da lignina está em alta e esse biopolímero que antes era utilizado nas indústrias, principalmente de papel e celulose, na queima direta para geração de energia, hoje já tem usos mais nobres e rentáveis com bioprodutos de valor agregado como dispersantes, emulsificantes, fertilizantes, adesivos, aditivos.

A fração celulósica obtida também após o pré-tratamento, tem tido aplicações diferentes das convencionais como bioetanol e papel. Sua valorização tem se dado por meio da produção de nanofibrilas e nanocristais de celulose, aumentando assim o lucro geral e o portfólio das biorrefinarias.

Outros produtos também são gerados durante a reação de pré-tratamento, e são considerados valiosos dentro da denominada plataforma de derivados de

biomassa como furfural, HMF, e ácidos como o glicólico e o acético, e apresentam uma série aplicações nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos, química fina, polímeros, biocombustíveis, entre outras.

Vários exemplos podem ser citados de aplicações subsequentes dos demais coprodutos obtidos, assim como no estudo de Vasconcelos et al. (2022) que utiliza como base o furfural, e por meio de uma série de conversões catalíticas, obtêm ésteres levulínicos utilizados como aditivos de combustíveis. Já o HMF, de acordo com Slak et al. (2022), tem o interesse despertado devido aos grupos hidroximetil e aldeído presentes em sua composição e que podem ser convertidos em combustíveis de alta qualidade e produtos químicos de valor agregado (exemplo a  $\gamma$ -valerolactona).

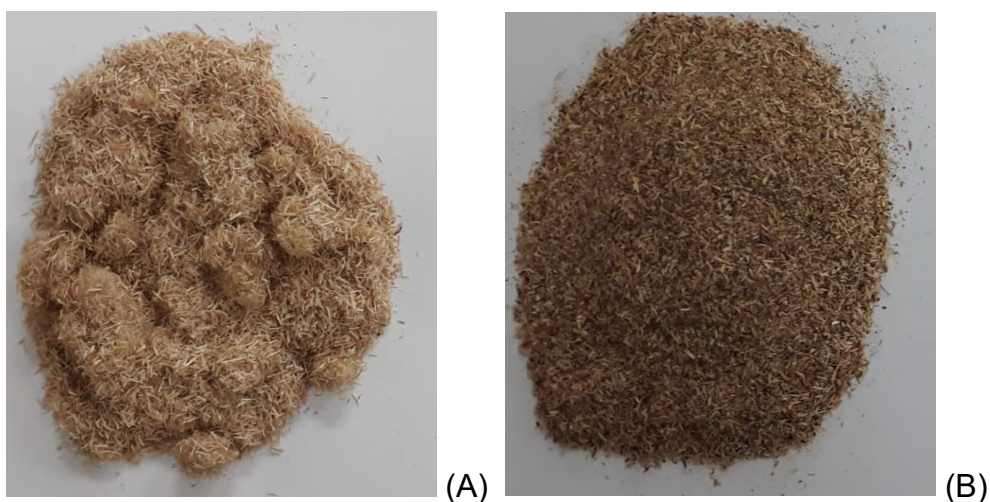


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Biomassas residuais utilizadas: Pinus e Eucalipto.

As biomassas utilizadas nesse trabalho são resíduos provenientes da indústria florestal gerados após a colheita, tanto do eucalipto quanto do pinus e estão demonstradas na Figura 18. A biomassa residual de eucalipto foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose de uma plantação no estado de São Paulo, e o resíduo do pinus fornecido pela empresa Klabin situada no Paraná, as duas sendo coletadas em campo e trituradas posteriormente. Ambos os materiais apresentam composição bastante heterogênea por serem resíduos da colheita florestal.

Figura 18 - Biomassa Residual de Eucalipto (A) e de Pinus (B)



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

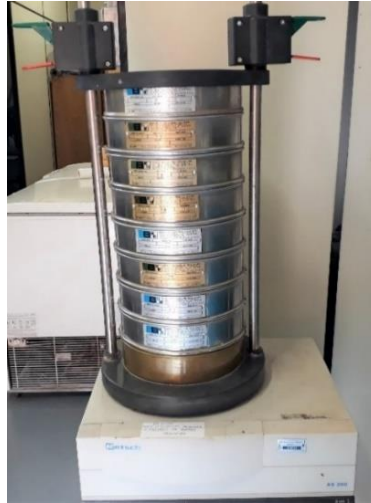
As biomassas residuais, assim que recebidas no laboratório passaram inicialmente por processos de secagem em estufa durante 48 horas a cerca de 105 °C, e determinação do teor de umidade, importantes para as fases subsequentes de caracterizações e pré-tratamento.

### 4.2 Análise granulométrica das biomassas de pinus e eucalipto

Após as etapas de secagem, as biomassas de pinus e eucalipto foram submetidas à classificação granulométrica em agitador eletromagnético mecânico

utilizando peneiras específicas para a classificação, conforme Figura 19. A agitação do conjunto permaneceu por 30 minutos, a uma amplitude de vibração de 1,6 mm.

Figura 19 - Classificação granulométrica em agitador eletromagnético



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Ainda, ao finalizar o processo de agitação, foram determinadas as frações mássicas retidas em cada uma das peneiras, e posteriormente calculado, para cada uma das biomassas, o Diâmetro de Sauter (mm) correspondente, por meio da Equação (1), de acordo com Cremasco (2014).

$$\text{Diâmetro de Sauter (mm)} = \frac{1}{\sum \left( \frac{F_i}{DM_i} \right)} \quad (1)$$

em que:  $F_i$  = fração das partículas retidas em cada peneira;

$DM_i$  = diâmetro médio da peneira correspondente (mm).

O Diâmetro de Sauter ( $D_s$ ) se mostra uma medida mais precisa para determinação do diâmetro médio das partículas, pois utiliza para o cálculo a abertura média das peneiras e frações retidas em cada uma delas. Por meio dessa análise foi possível determinar as faixas granulométricas predominantes dos materiais, definindo assim o tamanho das partículas que seriam utilizados no trabalho.

### 4.3 Solvente: Glicerina bruta.

O solvente utilizado no pré-tratamento das biomassas foi a glicerina em sua forma bruta, cedida pela Usina de Biodiesel da Empresa Caramuru situada em Goiás, coproduto da reação de produção de biodiesel. Juntamente com a glicerina, foi enviado relatório técnico de caracterização do produto realizado pela empresa, onde é possível observar a composição detalhada de glicerina bruta (Tabela 1).

**Tabela 1** - Análises físico-químicas da glicerina bruta da Caramuru/GO

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	RESULTADOS	MÉTODO
Glicerol (%)	81,44	EN ISO 12937
Umidade (%)	12,16	BSI 5711-1979
Sais (%)	5,71	DIN EN ISO 6245
Metanol (%)	< 0,1	GC-FID
M.O.N.G. (Material orgânico não graxo) (%)	0,69	BS 5711-9

Fonte: Adaptado de Caramuru SA.

A glicerina foi utilizada no pré-tratamento na forma recebida (bruta), não sendo submetida à processos para promover sua purificação. Ressalta-se ainda, que em sua composição, além de conter glicerol e água, há uma porcentagem significativa de sais, provenientes do processo de transesterificação.

A fim de validar o potencial de utilização da glicerina bruta como solvente no pré-tratamento das biomassas, foram realizados testes utilizando glicerina comercial purificada (PA) adquirida da empresa Sigma Aldrich, com 99,99% de pureza.

### 4.4 Variáveis e condições experimentais utilizadas no pré-tratamento

Para a definição das variáveis experimentais e condições em que iriam ocorrer o pré-tratamento das biomassas residuais de pinus e eucalipto, utilizou como principal base, o trabalho anteriormente realizado durante a pesquisa de mestrado, que se dedicou a avaliar as diferentes condições de temperatura (°C), tempo de reação (min) e concentração de glicerina bruta/água, no pré-tratamento de biomassa florestal de eucalipto (LIMA, I.S. 2019). A Figura 20 mostra o planejamento experimental utilizado durante o estudo mencionado, assinalando os que apresentaram melhor desempenho, conforme parâmetros objetivados.

Figura 20 – Condições experimentais testadas anteriormente em pré-tratamento de Eucalipto

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração (%)	Tempo (min)
1	180	40	60
2	220	40	60
3	180	40	240
4	220	40	240
5	180	80	60
6	220	80	60
7	180	80	240
8	220	80	240
9	200	60	150
10	200	60	150
11	200	60	150

Fonte: LIMA, I.S. 2019.

Como resposta do estudo em questão, observa-se que as maiores temperaturas beneficiaram tanto a deslignificação da biomassa testada, quanto à recuperação da lignina extraída, e das demais variáveis oscilaram de acordo com a variável resposta (LIMA et al., 2019).

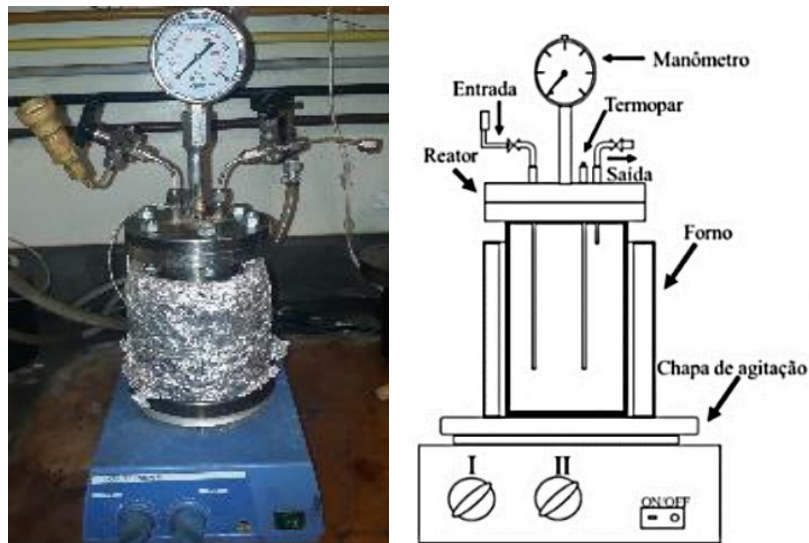
Logo, para o presente estudo, considerando as novas biomassas a serem pré-tratadas, foram utilizadas condições baseadas no trabalho anteriormente desenvolvido e referências presentes na literatura (MENESES et al., 2020; PASQUINI et al., 2005): temperatura de 220 °C e concentração de 40% de glicerina bruta/água. Em relação ao tempo de reação, ensaios preliminares com as biomassas de pinus e eucalipto foram realizados, e o tempo foi estabelecido em 120 minutos, uma vez que se adequou a ambas as biomassas, apresentando resultados satisfatórios em termos de rendimento, deslignificação e menor gasto energético.

#### 4.5 Pré-tratamento das biomassas residuais com a glicerina bruta

##### 4.5.1 Passo a passo do pré-tratamento das biomassas de pinus e eucalipto

As biomassas foram pré-tratadas em reator do tipo batelada, confeccionado em aço inox e com capacidade total de 250 mL. Com a finalidade de regular a temperatura de reação, um controlador previamente calibrado foi acoplado a um forno e ambos colocados sobre uma chapa de agitação constante. A Figura 21 mostra o reator utilizado no pré-tratamento.

Figura 21 - Reator batelada utilizado no pré-tratamento organossolve



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

De modo geral, a Figura 22 apresenta as duas biomassas residuais utilizadas na pesquisa, o reator batelada onde os processos de pré-tratamento foram realizados e a glicerina bruta aplicada como solvente.

Figura 22 – Ilustração do pré-tratamento utilizado, apresentando o reator, o solvente (glicerina) e as duas biomassas residuais

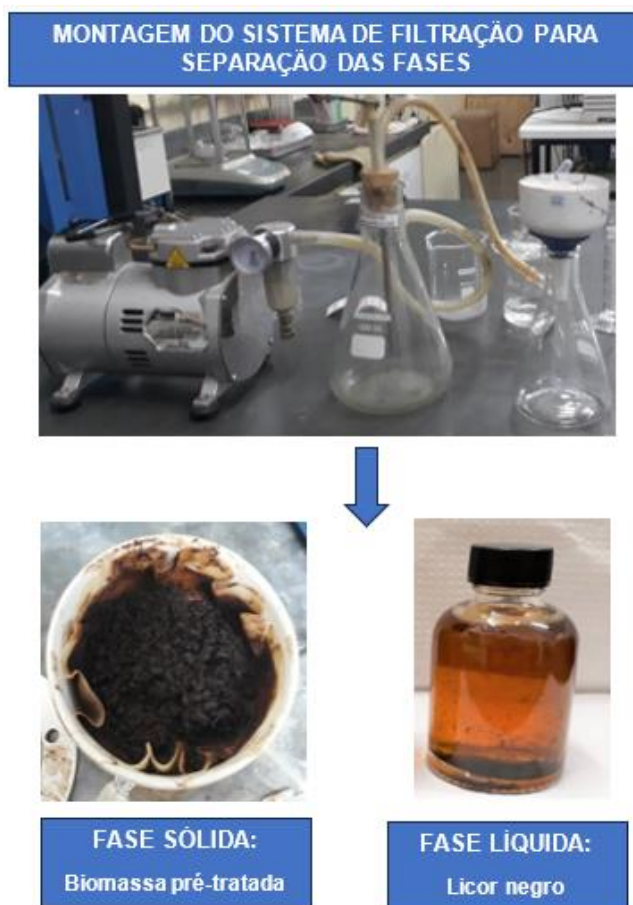


Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Logo, para as reações do pré-tratamento das biomassas residuais, nas condições já apresentadas (220 °C, 120 minutos e 40% glicerina bruta/água), foi adicionado ao reator um total de 5,00 gramas de biomassa (base seca) e 150 mL da solução na concentração apresentada, juntamente com a barra de agitação, permitindo assim que durante todo o processo, os componentes fossem homogeneizados. O reator foi fechado hermeticamente, e sob pressão autógena de aproximadamente 30 bar. O tempo de pré-tratamento das biomassas foi contabilizado a partir do momento em que a temperatura pré-determinada foi atingida, ou seja, 220 °C.

Ao final de cada pré-tratamento, o forno foi desligado para interromper o fornecimento de calor, e imediatamente o reator foi colocado em banho de gelo, com objetivo de cessar a reação. Ao atingir a temperatura ambiente, o reator foi aberto e realizada a filtração para separar as fases sólida e líquida. A separação das fases é demonstrada pelo esquema da Figura 23.

Figura 23 - Esquema de filtração para separação das fases após pré-tratamento



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Com a separação das fases após o pré-tratamento, a fase líquida denominada licor negro, foi imediatamente armazenada em geladeira para análises posteriores, e a fração sólida resultante foi submetida a testes de lavagens para remoção completa do solvente e lignina reprecipitada.

#### 4.5.2 Testes de lavagens das biomassas após o pré-tratamento

Com o objetivo de remover todo solvente residual, e também a lignina que possa ter reprecipitado, é que se realiza a lavagem das biomassas pré-tratadas após a separação das frações sólida e líquida. A lavagem geralmente aplicada de acordo com a literatura, utiliza uma solução de NaOH a 1% (m/m), na proporção de 10 gramas de solução para cada grama de biomassa pré-tratada, e em sequência a lavagem com água quente (60 °C) até pH neutro (ROMANI et al., 2016; Dominguez et al., 2014)

A fim de avaliar outros métodos possíveis e comparar os resultados com o método já utilizado, foram testadas lavagens utilizando outros solventes sendo: diclorometano e éter etílico puros em temperatura ambiente de forma direta, e uma lavagem utilizando acetona em sistema de refluxo com extrator Soxhlet sob temperatura.

Após as lavagens com os solventes mencionados, as biomassas residuais ainda foram lavadas com água deionizada e depois secas e armazenadas em recipientes apropriados, para caracterizações subsequentes.

#### **4.6 Caracterização das biomassas residuais de Pinus e Eucalipto.**

As biomassas lignocelulósicas residuais foram submetidas aos procedimentos de caracterização para conhecimento de sua composição, de acordo com os passos descritos pelas análises físico-químicas, estruturais, de composição, de rendimento, entre outras avaliações.

##### **4.6.1 Análises de umidade, cinzas e teor de extrativo das biomassas**

###### **a) Umidade das biomassas**

As análises quanto ao teor de umidade determinam a quantidade de água que se encontra presente nas biomassas. Para isso, foi utilizado um método tradicional de secagem do material em estufa à 105°C, até se obter massa constante, tendo como referência a norma T264 om-88 adaptada (TAPPI, 1996). Inicialmente, foram pesadas 1,00 grama de cada biomassa, em triplicata, e essas biomassas colocadas em cadinhos secos, e então deixadas na estufa à uma temperatura de aproximadamente 105°C por 2 horas. Após atingir o tempo, elas foram resfriadas em dessecador e pesadas em balança de precisão. Esse processo de secagem na estufa, resfriamento no dessecador e pesagem final foi repetido sucessivas vezes até obtenção de massa constante. Após etapa inicial, o teor umidade foi calculado pela Equação (2).

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (2)$$

em que: M<sub>1</sub>: massa de biomassa úmida (g);

M<sub>2</sub>: massa de biomassa seca (g).



A determinação do teor de umidade deve ser realizada previamente à caracterização físico-química da biomassa, visto que este pode sofrer alterações durante o período de armazenagem.

#### **b) Cinzas totais**

Para a determinação do teor de cinzas das biomassas analisadas, inicialmente foi realizada a identificação dos cadinhos de porcelana e a calcinação em mufla dos mesmos por 800 °C durante 180 minutos. Após a calcinação, esperou-se a mufla atingir 100 °C, e os cadinhos foram mantidos em dessecador até atingirem temperatura ambiente, posteriormente pesados. Passada a primeira etapa, pesou-se no cadinho, aproximadamente 1,00 grama de biomassa (base seca), e os cadinhos contendo as biomassas foram colocados na mufla, para calcinar as amostras (análise em triplicata), tomando a precaução de deixar as tampas dos cadinhos semiabertas (Figura 24).

Para obtenção das cinzas das biomassas, o aquecimento da mufla foi feito utilizando-se uma rampa de temperatura:

- Com os cadinhos já na mufla, após o forno atingir 105 °C, foram cronometrados 12 minutos;
- Depois realizou-se o aquecimento até 250 °C em uma taxa de 10 °C por minuto; e cronometrados mais 30 minutos;
- Passados os 30 minutos, aquecimento até 575 °C, permanecendo nessa temperatura por 180 minutos;
- Ao fim do tempo, a mufla foi desligada, esperando temperatura atingir 105 °C.

Figura 24 - Cadinho de porcelana com amostra para determinação de cinzas totais presentes nas biomassas



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

É importante verificar qual o aspecto que as cinzas apresentam, pois caso ainda se observe aspecto visual de presença de material orgânico, deve-se retornar os cadinhos para a mufla e deixar o tempo necessário para a total digestão da matéria orgânica residual.

Ao fim da calcinação, os cadinhos contendo as cinzas foram para o dessecador, pesados após atingirem temperatura ambiente, todas etapas de acordo com a norma T211 om-02 adaptada (TAPPI, 2002). Com as massas obtidas, o teor de cinzas foi calculado pela Equação (3):

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

em que:  $M_i$ : massa inicial de biomassa, livre de umidade (g)

$M_f$ : massa final do resíduo após calcinação (g).

## **b) Extrativos totais**

De acordo com o Manual de Caracterização Química de Biomassas do Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR/CNPEM, 2019), a etapa que quantifica o teor de extrativos por meio da remoção dos mesmos presentes nas biomassas, é uma etapa crucial para as caracterizações subsequentes. Esse processo deve anteceder a hidrólise com ácido sulfúrico 72% (m/m), evitando que componentes

presentes nos extrativos interfiram nos resultados como, por exemplo, na determinação de lignina insolúvel, gerando resultados superestimados.

O primeiro passo foi a preparação dos cartuchos de extração, utilizando papel de filtro qualitativo, que foi dobrado e grampeado para receber as biomassas (análises em triplicata). Depois foram adicionados aos cartuchos, cerca de 4,00 gramas das biomassas utilizadas, posteriormente fechados e colocados no extrator Soxhlet.

Com as amostras preparadas, foi montado o sistema para a remoção dos extrativos onde se colocou, primeiramente, balão de vidro de fundo redondo de 1 litro na manta de aquecimento, adicionando 400 mL de uma solução ciclohexano-etanol na proporção 1:1. Importante nessa etapa, adicionar as pérolas de vidro dentro do balão de fundo redondo.

Depois, o extrator Soxhlet foi acoplado ao balão de fundo redondo e ao condensador com fluxo de água já regulado. Em seguida, a manta de aquecimento foi ligada e ajustada para que ocorressem de 4 a 5 ciclos no sifão por hora, e deixados sob refluxo por um dia (24 horas), método adaptado da norma T204 cm-97 (TAPPI, 2007), conforme a Figura 25.

Figura 25 - Sistema de extração em Soxhlet para determinação do teor de extrativos



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Ao término das 24 horas, a manta de aquecimento foi desligada e a solução de ciclohexano-etanol presente no balão de fundo redondo foi trocada por água deionizada. Na extração com água, por um período de 24 horas, foram realizadas trocas da água a cada 8 horas.

Após a extração, o material presente dentro do saquinho de papel foi retirado para ser seco em estufa à 105 °C e posteriormente quantificado. Os teores de extrativos foram calculados pela Equação (4).

$$\text{Extrativos (\%)} = \frac{M_i - M_s}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

em que:  $M_i$  = massa de biomassa inicial (g);

$M_s$  = massa de biomassa sem extrativos (g), ambas em base seca.

Após a remoção dos extrativos, o próximo passo na caracterização das biomassas é a realização de uma hidrólise ácida, que irá permitir que os demais componentes como lignina solúvel, celulose e hemicelulose sejam quantificados.

#### **4.6.2 Teor de lignina: solúvel e insolúvel.**

Na quantificação da lignina total presente nas biomassas lignocelulósicas, será necessário quantificar a lignina solúvel e a insolúvel, iniciando as análises por uma hidrólise ácida da biomassa sem extrativos. Por meio dessa etapa, os demais componentes da biomassa serão calculados.

Inicialmente, para a realização da hidrólise ácida, foram pesadas 2,00 gramas de biomassa sem extrativo em recipientes de vidro para hidrólise (amostras em triplicata), e esses recipientes colocados no banho termostatizado à 45 °C. Foram adicionados, cuidadosamente 15 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m).

Com o auxílio de um bastão, a suspensão foi agitada a cada 5-10 minutos sem remover os recipientes do banho, friccionando bem a amostra para solubilizá-la. Após 60 minutos de hidrólise, foi adicionada água destilada à mistura, os recipientes foram tampados e colocados para autoclave 120 °C por 30 minutos (Figura 26).

Figura 26 - Recipientes na autoclave para continuação do processo de hidrólise ácida



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Depois da descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e reservados até temperatura ambiente, e em seguida foi feita a separação das fases por meio de filtração, como mostra a Figura 27.

Figura 27 - Separação das fases por filtração, após hidrólise das biomassas



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

A fração líquida foi armazenada em refrigeração e sem contato com a luz, para determinação dos carboidratos, ácido acético, demais produtos da degradação, além da lignina solúvel, por técnicas de cromatografia líquida e espectroscopia na região do ultravioleta UV-VIS, respectivamente.

### a) Lignina insolúvel

A fração sólida retida no papel filtro, ou seja, lignina insolúvel resultante, foi inicialmente lavada com água até pH neutro e depois seca em estufa. Depois, esse material seco foi colocado nos cadinhos previamente calcinados, seguindo uma rampa de aquecimento, de acordo com a norma T222 om-98 (TAPPI, 1999) e adaptações, para obtenção de cinzas que deve ser descontado do cálculo para determinação do teor lignina insolúvel presente nas biomassas. Na mufla, os cadinhos com as amostras permaneceram primeiro por 120 minutos a uma temperatura de 200 °C, depois por mais 120 minutos a 400 °C e por fim, a 800 °C por um tempo total de 240 minutos. Após o resfriamento da mufla e dos cadinhos, estes foram pesados e os dados obtidos utilizados para o cálculo abaixo descrito, conforme Equação 5.

$$\text{Lignina insolúvel (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_3} * 100 \quad (5)$$

em que: M<sub>1</sub>: massa de lignina insolúvel seca (g),

M<sub>2</sub>: massa de cinzas após calcinação (g);

M<sub>3</sub>: massa de biomassa inicial seca e sem extrativos (g).

### b) Lignina solúvel

Durante a hidrólise, uma parte da lignina foi solubilizada. Para obtenção do seu quantitativo, uma amostra da fração líquida gerada deverá ser analisada por espectroscopia na região do ultravioleta UV-VIS, conforme sugerido pela literatura (HATFIELD e FUKUSHIMA, 2005) e descrito nas normas TAPPI T13m-54 (1999).

Primeiramente, a amostra coletada foi diluída com água, e nessa mistura foram adicionadas algumas gotas de uma solução de NaOH 6,5 mol/L, com o objetivo de promover a total dissolução da lignina. Para o padrão de referência da análise de UV-VIS, ou seja, o “branco” utilizou-se água destilada, e os valores de absorvância foram medidos utilizando o comprimento de onda de 280 nm no espectrômetro visível.

Após obtenção desses dados, a lignina solúvel pode ser obtida por meio das equações descritas a seguir, seguindo os passos:

**1º passo:** Absorvância, em 280 nm, do furfural e HMF, cujas concentrações são obtidas por cromatografia líquida (HPLC) - Equação (6):

$$A_{pd280} = (C_{Furf} * \epsilon_{Furf}) + (C_{HMF} * \epsilon_{HMF}) \quad (6)$$

em que:  $\epsilon_{Furf}$  e  $\epsilon_{HMF}$  absorptividades de valores 146,85 e 114,00 L.g<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, respectivamente, determinado experimentalmente pelo grupo de Rocha (1997).

$C_{Furf}$  e  $C_{HMF}$  = concentração de furfural e hidroximetilfurfural (g/L).

**2º passo:** Cálculo da concentração de lignina solúvel em g/L, conforme Equação (7):

$$C_{Lignina\ Solúvel} \left(\frac{g}{L}\right) = (4,187 \times 10^{-2} \cdot (A_{t280} \cdot F_{Diluição}) - A_{pd280}) - 3,279 \times 10^{-4} \quad (7)$$

em que:  $A_{t280}$  = absorvância da solução de lignina em 280 nm;

$F_{diluição}$ : fator de diluição;

**3º passo:** Por fim, obtenção da quantidade de lignina solúvel (%), dada pela Equação (8):

$$Lignina\ Solúvel\ (\%) = \left( \frac{C_{Lignina\ Solúvel} \cdot V_{Hidrolisado}}{M_1} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

em que:  $C_{Lignina\ Solúvel}$  = concentração da lignina solúvel obtida na análise UV-VIS (g/L);

$V_{Hidrolisado}$  = volume do hidrolisado antes de ser autoclavado (L);

$M_1$  = massa inicial de biomassa livre de umidade e extrativos (g).

### c) Lignina total

O teor total de lignina presente na biomassa, logo se dá pela soma de ambas, de acordo com a Equação (9):

$$\% \text{ Lignina Total} = \% \text{ Lignina Insolúvel} + \% \text{ Lignina Solúvel} \quad (9)$$

### 4.6.3 Determinação das frações de celulose e hemicelulose por cromatográfica líquida

A quantificação dos carboidratos, ácido acético e produtos de degradação, foi obtida por meio de análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE/HPLC). Após a quantificação desses compostos, se torna possível determinar os teores de celulose e hemicelulose presentes em cada biomassa utilizada.

Para isso, diversas curvas de calibração no HPLC foram obtidas, tanto para determinação dessas frações, quanto para demais análises do processo, usando diversos padrões como: levoglucosana, glicose, xilose, arabinose, celobiose, ácidos (lático, fórmico, acético, glicólico), glicerol, etanol, furfural, HMF. As curvas obtidas e as equações utilizadas nas quantificações dos compostos se encontram no Apêndice A, anexo a esse trabalho.

Os carboidratos e demais produtos de degradação foram quantificados pelas injeções no equipamento utilizando detectores de índice de refração (RID-10A) e de arranjo de fotodiodo (SPD-M20A). A coluna cromatográfica utilizada para estas análises foi a *Rezex ROA-Organic Acid H<sup>+</sup>*, com comprimento de 300 x 7,8 mm, da fabricante Phenomenex. Essa coluna possui resinas copoliméricas de poliestireno sulfonado e divinilbenzeno como recheio, e é amplamente utilizada para quantificação e separação de carboidratos, álcoois e ácidos orgânicos presentes na mesma solução.

As amostras foram injetadas utilizando como fase móvel uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 0,005 mol.L<sup>-1</sup> em água ultrapura e solução filtrada em filtro de celulose (47 mm), nas condições de 45 °C, vazão de 0,6 mL/minuto utilizando o detector RID pra quantificar glicose, xilose e arabinose; detector PDA em 210 nm para quantificar ácido fórmico e acético e o detector PDA em 274 nm para quantificação de hidroximetilfurfural e furfural.

Para determinação dos teores de celulose e hemicelulose foram utilizadas as Equações (10) e (11), amplamente aplicadas e descritas na literatura (BAÊTA, 2016).

$$\text{Celulose (\%)} = \left( \frac{0,90.M_{\text{Glicose}} + 0,95.M_{\text{Celobiose}} + 1,20.M_{\text{HMF}} + 3,46.M_{\text{AcF}}}{M_B} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

em que:  $M_{\text{Glicose}}$  = glicose (g);

$M_{\text{Celobiose}}$  = celobiose (g);



$M_{\text{HMF}}$  = hidroximetilfurfural (g);

$M_{\text{AcF}}$  = ácido fórmico (g);

$M_{\text{B}}$  = massa de biomassa livre de umidade e extrativos (g).

$$\text{Hemicelulose (\%)} = \left( \frac{0,88.M_{\text{Xilose}} + 0,88.M_{\text{Arabinose}} + 1,37.M_{\text{Furfural}} + 0,72.M_{\text{AcA}}}{M_{\text{B}}} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

em que:  $M_{\text{Xilose}}$  = xilose (g);

$M_{\text{Arabinose}}$  = arabinose (g);

$M_{\text{Furfural}}$  = furfural (g);

$M_{\text{AcA}}$  = ácido acético (g);

$M_{\text{B}}$  = massa de biomassa livre de umidade e extrativos (g).

#### 4.6.4 Análise elementar para as biomassas *in natura* e pré-tratadas

Para as biomassas antes e após o pré-tratamento, foram realizadas análises elementares utilizando o equipamento Thermo Scientific Flash EA 1112, para determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes nas biomassas residuais. O teor de oxigênio foi calculado subtraindo os demais elementos quantificados e as cinzas, tanto para o pinus quanto para o eucalipto.

#### 4.7 Biomassas residuais pré-tratadas

##### 4.7.1 Caracterização e composição das biomassas após o pré-tratamento

Ao final do processo de cada tratamento, as biomassas de pinus e eucalipto foram novamente caracterizadas, com o objetivo de determinar a porcentagem dos principais componentes – celulose, hemicelulose e lignina, permitindo a avaliação do pré-tratamento e os efeitos provocados nas biomassas das diferentes espécies utilizadas.

Para a quantificação das frações e nova composição das biomassas residuais, utilizou-se o mesmo procedimento de hidrólise ácida e etapas subsequentes descritas na caracterização das mesmas biomassas antes do processo organossolve.

#### 4.7.2 Cálculo da deslignificação promovida nas biomassas

O cálculo da deslignificação promovida é o mais importante para avaliação do processo, uma vez que o tipo de pré-tratamento escolhido tinha como principal objetivo remover a lignina da biomassa.

No primeiro momento, assim que a fração sólida foi obtida após separação do licor negro, esta foi lavada de acordo com etapas definidas e posteriormente seca em estufa à 105 °C, sendo calculado o rendimento mássico do processo, pela Equação (12).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (12)$$

em que:  $M_i$ : Massa inicial da biomassa seca (g);

$M_f$ : Massa final seca da biomassa após o pré-tratamento (g).

Com os dados de rendimento do processo, e após a caracterização das biomassas pré-tratadas, foi possível determinar a deslignificação para ambas as biomassas submetidas ao processo, com base na Equação (13) já consolidada na literatura (ROMANI et al., 2013; PASQUINI et al., 2005) e utilizada em trabalhos de pré-tratamento de biomassas.

$$\text{Deslignificação (\%)} = \frac{LKb - \left[ LKpt \cdot \left( \frac{R}{100} \right) \right]}{LKb} \times 100 \quad (13)$$

em que:  $LKb$  = Lignina Klason Biomassa *in natura* (%);

$LKpt$  = Lignina Klason Biomassa pré-tratada (%);

$R$  = Rendimento do pré-tratamento (%).

#### 4.7.3 Análise das biomassas por DRX e Cálculo do Índice de Cristalinidade

Após realizar a caracterização química das biomassas pré-tratadas, a fim de validar os dados e obter maiores informações e resultados pertinentes, as amostras foram analisadas por Difração de Raio-X com intuito de identificar as fases cristalinas da fração sólida.

As análises foram realizadas em equipamento DRX, da marca Shimadzu – Modelo 6000 LabX, com velocidade de varredura de 2° por minuto, voltagem de 40 kV, e corrente de 30 mA, condições essas descritas na literatura (Sambusiti et al., 2015; Thygesen et al., 2005).

Após as análises e obtenção dos dados, os índices de cristalinidade das biomassas foram determinados utilizando a Equação (14) proposta por Segal et al. (1959). Para esse cálculo, são selecionados os valores referentes a altura máxima do pico referente à região cristalina ( $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ ) e do vale entre os picos que se referem à região amorfa ( $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ ),

$$I_{cr}(\%) = \frac{(I_{002} - I_{amf})}{I_{002}} * 100 \quad (14)$$

em que:  $I_{cr}$ : (%) é o índice de cristalinidade da biomassa;

$I_{002}$ : é a intensidade do pico que representa as regiões cristalinas ( $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ );

$I_{amf}$ : é a intensidade do vale que representa as regiões amorfas ( $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ ).

Os gráficos foram gerados com o auxílio do software Origin.® 9.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA).

#### **4.8 Recuperação da lignina**

Ao final de cada pré-tratamento, após a separação das fases sólida e líquida, o licor negro foi armazenado para recuperação da lignina presente que foi extraída da biomassa. A lignina foi recuperada conforme metodologia adaptada baseada na literatura (LAUWAERT et al., 2019; ROMANI et al., 2016; MUSSATTO, et al. 2007) por precipitação ácida e centrifugação por 30 minutos a uma velocidade de 4000 rpm, como mostra a Figura 28.

Figura 28 - Amostras na centrífuga para separação da lignina extraída



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Em seguida, as amostras foram retiradas da centrífuga e colocadas na geladeira durante a noite e, no dia seguinte, o sobrenadante foi retirado dos tubos. A lignina precipitada ainda foi lavada com água em outro ciclo de centrifugação por 10 minutos a 4000 rpm, visando obter uma lignina ainda mais pura e livre de qualquer composto indesejado. Após a lavagem, o sobrenadante foi removido e a lignina precipitada foi seca em estufa a 50 °C até a obtenção de massa constante.

#### **4.8.1 Quantificação da lignina recuperada de pinus e eucalipto pré-tratados.**

Após a recuperação e secagem das ligninas que foram obtidas pelo processo organossolve, as mesmas foram quantificadas, por meio de pesagem em balança de precisão. Essa quantificação, apesar de pouco relatada na literatura, é importante para avaliar a geração de um produto de uso e aplicação comercial, sendo relevante para a validação de etapas dentro das biorrefinarias.

#### **4.8.2 Análise comparativa das ligninas por FT-IR**

Visando também avaliar mais a fundo as características das ligninas removidas das biomassas e precipitadas do licor negro, foram realizadas análises em espectrômetro de infravermelho (FT-IR) das ligninas obtidas das biomassas residuais de pinus e eucalipto. Os espectros de FT-IR foram obtidos utilizando resolução de

4 cm<sup>-1</sup> no espectrofotômetro, com 32 varreduras e frequência na faixa de 4.000 a 500 cm<sup>-1</sup>, conforme Gonçalves et al. (2014).

Após a obtenção dos espectros de ambas as ligninas, que foram plotados utilizando o software OriginLab, foi realizada a identificação das bandas e suas respectivas análises através de comparações com a literatura.

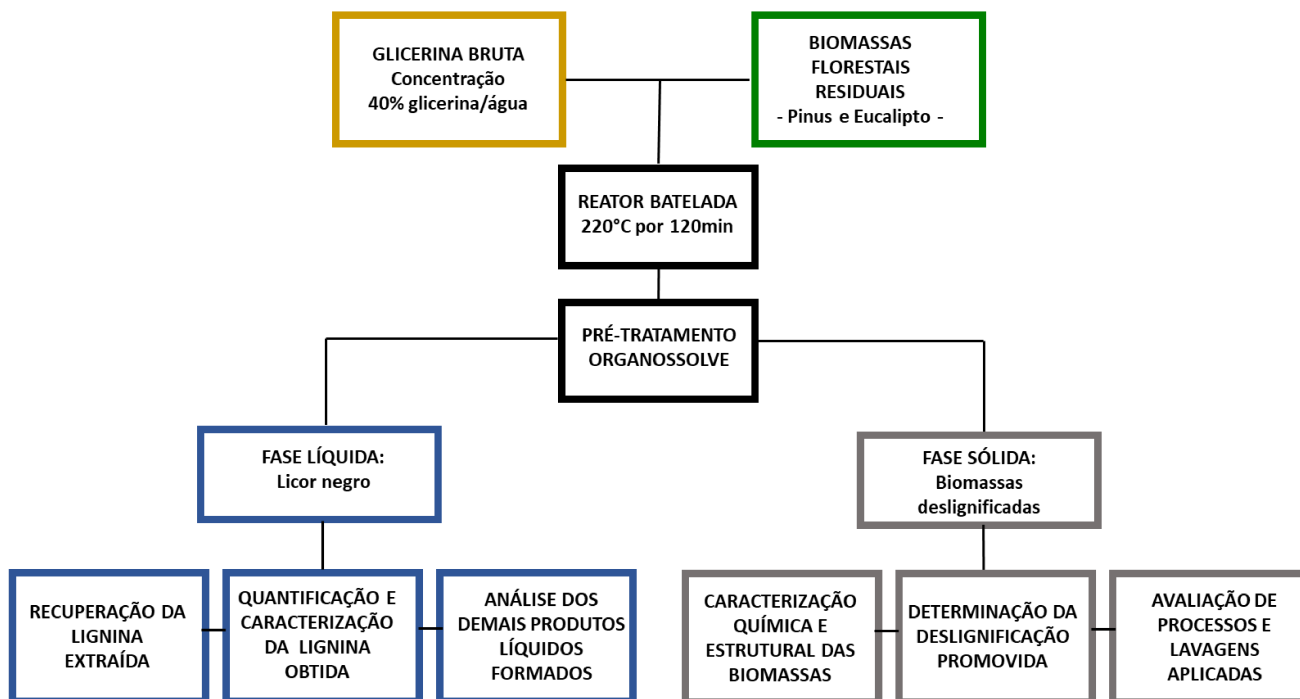
#### **4.9 Avaliação da fase líquida (licor negro) em cromatografia líquida (HPLC)**

Outra análise de interesse para validação do processo organossolve, é a caracterização e identificação dos compostos presentes no licor negro, possíveis produtos gerados através do pré-tratamento de biomassas e consequente conversão de celulose, hemicelulose e lignina. Logo, a fase líquida (licor negro) de cada reação foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para identificação de tais produtos (RODRIGUES et al., 2022), utilizando a mesma coluna e métodos que foram aplicados na caracterização química das biomassas.

#### **4.10 Fluxograma do pré-tratamento das biomassas residuais**

A Figura 29 apresenta o fluxograma do processo de pré-tratamento das biomassas residuais de pinus e eucalipto, contendo de forma resumida todas as etapas descritas anteriormente.

Figura 29 - Fluxograma descritivo das etapas do pré-tratamento das biomassas residuais de pinus e eucalipto



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Avaliação das biomassas lignocelulósicas de pinus e eucalipto e os efeitos do pré-tratamento

Com base nos procedimentos descritos no capítulo anterior, pode-se analisar inicialmente as biomassas lignocelulósicas residuais de pinus e eucalipto utilizadas nesse estudo, quanto à sua composição, caracterização e efeitos provocados pelo pré-tratamento organossolve que foram submetidas.

#### 5.1.1 Análise granulométrica das biomassas de pinus e eucalipto utilizadas

Inicialmente, as biomassas residuais utilizadas passaram pela caracterização granulométrica, permitindo a avaliação quanto à distribuição das partículas, motivando assim a escolha da fração utilizada na pesquisa. As análises de granulometria na indústria florestal são de extrema importância, uma vez que conhecendo o tamanho dos cavacos, é possível prever, por exemplo, a quantidade de energia liberada durante a combustão, além de assegurar o fluxo de entrada no sistema de alimentação.

A Tabela 2 mostra a retenção das partículas em cada faixa de tamanho e a fração mássica correspondente, além do Diâmetro de Sauter (mm) calculado para as biomassas de pinus e eucalipto.

**Tabela 2.** Análise granulométrica e Diâmetro de Sauter (mm) das biomassas florestais

Malha Tyler (mesh)	Abertura (mm)	Diâmetro Médio (DM) (mm)	PINUS		EUCALIPTO	
			Retenção (g)	Fração mássica (FM)	Retenção (g)	Fração mássica (FM)
8	2,380	2,030	0,060	0,000	0,500	0,004
12	1,680	1,435	1,530	0,012	5,040	0,041
16	1,190	0,754	15,690	0,127	43,350	0,350
28	0,318	0,309	41,120	0,332	32,560	0,263
32	0,300	0,267	15,400	0,124	13,720	0,111
48	0,234	0,206	23,800	0,192	17,740	0,143
60	0,178	0,160	3,470	0,028	2,180	0,018
80	0,142	0,142	6,960	0,056	4,690	0,038
Fundo	-	-	8,300	0,067	4,950	0,040
<b>Diâmetro de Sauter (mm)</b>			<b>0,311</b>		<b>0,353</b>	

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Por meio do resultado anterior, verificou-se que o diâmetro médio predominante foi o mesmo para ambas as biomassas, logo sendo utilizado em todo o pré-tratamento as frações retidas na peneira de 28 mesh (diâmetro médio de 0,30 mm).

Analisando o processo em termos energéticos e econômicos, a utilização de partículas maiores é desejável dentro da indústria, sobretudo nas indústrias florestais, uma vez que o processo de trituração das biomassas gera um aumento nos custos do processo à medida que se exige uma menor granulometria.

### 5.1.2 Composição química das biomassas residuais antes do pré-tratamento

As biomassas residuais de pinus e eucalipto foram caracterizadas antes do pré-tratamento quanto à sua composição elementar para quantificar os teores de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N), e análise química para conhecimento dos teores de celulose, hemicelulose, lignina total (solúvel e insolúvel), extrativos e cinzas, conforme detalhado nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3** - Composição química das biomassas de pinus e eucalipto *in natura*.

Biomassa Residual	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Extrativos (%)
PINUS	30,10 ± 0,21	23,24 ± 0,18	34,41 ± 0,06	2,20 ± 0,06	6,41 ± 0,16
EUCALIPTO	44,52 ± 0,03	29,61 ± 0,18	24,24 ± 0,07	1,20 ± 0,03	1,70 ± 0,29

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

**Tabela 4** - Análise elementar biomassas de pinus e eucalipto *in natura*.

Biomassa Residual	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
PINUS	43,88 ± 0,23	6,47 ± 0,11	0,29 ± 0,03	0,64 ± 0,03	48,72 ± 0,05
EUCALIPTO	43,89 ± 0,11	5,63 ± 0,17	0,14 ± 0,09	0,51 ± 0,02	49,83 ± 0,08

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Com relação à análise elementar das biomassas residuais avaliadas, os teores de carbono (C) são praticamente os mesmos, e os demais elementos também não



apresentam uma variação considerável. Esses valores estão de acordo com a literatura quando comparados com biomassas de madeiras em geral (DORNELLES et al., 2021; MENESES et al., 2020).

Quanto à composição química, tanto para o pinus quanto para o eucalipto, os valores estão de acordo com os encontrados na literatura (VAIDYA et al., 2022; SINGH et al., 2021; YU et al., 2010), mesmo sabendo que as biomassas utilizadas no trabalho sejam de resíduos florestais e possuam composição heterogênea e variável.

Comparando as duas biomassas, a composição de ambas é distinta, o que já era esperado, considerando que são madeiras diferentes, uma *softwood* (pinus) e a outra *hardwood* (eucalipto). O que mais chama a atenção é o elevado teor de extrativo na madeira de pinus, característica bem marcante da espécie, e que dependendo do material lignocelulósico pode ser extremamente variável, representando uma variação de 0 até 20% (FOELKEL, 2011). O teor de extrativo alto mesmo se tratando de um resíduo, pode ser um gargalo de estudo para obtenção de demais produtos, em etapas de separação que podem preceder o pré-tratamento.

A madeira de pinus também apresentou um teor maior de lignina se comparado ao eucalipto, e o mesmo acontece com o teor de extrativos, como mencionado, que é consideravelmente maior. Quanto aos teores de cinza, ambos são também distintos e são explicados pelas variações de madeira. Segundo Silva (2010), geralmente, os teores de cinzas na madeira de eucalipto variam entre 0,2 e 1,2%, e os de pinus são maiores entre 1,5 e 2,5%.

Hemicelulose também apresentou diferenças entre os teores, e será interessante na avaliação do pré-tratamento. Contudo, vale lembrar que as biomassas realmente apresentariam valores distintos pois se tratam de espécies diferentes.

### **5.1.3 Testes de lavagens das biomassas de pinus e eucalipto pré-tratadas**

Antes da caracterização das biomassas pré-tratadas, ainda na fase de separação das frações sólidas e líquidas, sentiu-se a necessidade de avaliar as formas de lavagem das biomassas utilizadas, tendo como objetivo principal remover resíduos do solvente utilizado no pré-tratamento e possível resquícios de lignina

reprecipitada no sólido durante a filtração, obtendo assim biomassas pré-tratadas livres de glicerina e com baixo teor de lignina.

Durante essa separação das fases sólida e líquida após o pré-tratamento, o procedimento adotado na maioria dos estudos que envolvem biomassas lignocelulósicas constituiu-se de uma lavagem do sólido pré-tratado com uma solução de NaOH a 1% m/m seguida por lavagens com água destilada a 60°C até pH neutro (ROMANI et al., 2016; DOMINGUEZ et al., 2014).

Logo, em busca de desenvolver métodos possíveis para o processo de lavagem das biomassas pré-tratadas após a separação das fases, é que foram realizados testes de lavagens com demais solventes, tendo os mesmos objetivos anteriormente citados de remover tanto a lignina reprecipitada quanto resíduos de glicerina. Para isso, os primeiros solventes testados foram:

- a) Diclorometano em temperatura ambiente – 100 mL
- b) Éter etílico em temperatura ambiente – 100 mL

Após essas lavagens com os solventes citados acima, e comparando os efeitos com a lavagem convencional com solução básica de NaOH, tem-se apresentados na Tabela 5, as massas iniciais de biomassas que foram adicionadas ao reator para serem pré-tratadas, e a massa da biomassa residual após as lavagens padrão, com diclorometano e com éter etílico.

**Tabela 5** - Massa inicial (g) e massa após lavagem (g) das biomassas pré-tratadas

EXP.	LAVAGEM PÓS-REAÇÃO	MASSA INICIAL (g)	MASSA FINAL (g)
1	50mL NaOH (1%) + água deionizada 60°C até pH 7	5,0212	3,5683
2	100 mL diclorometano	5,0036	11,4185
3	100 mL éter etílico	5,0448	16,8024

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

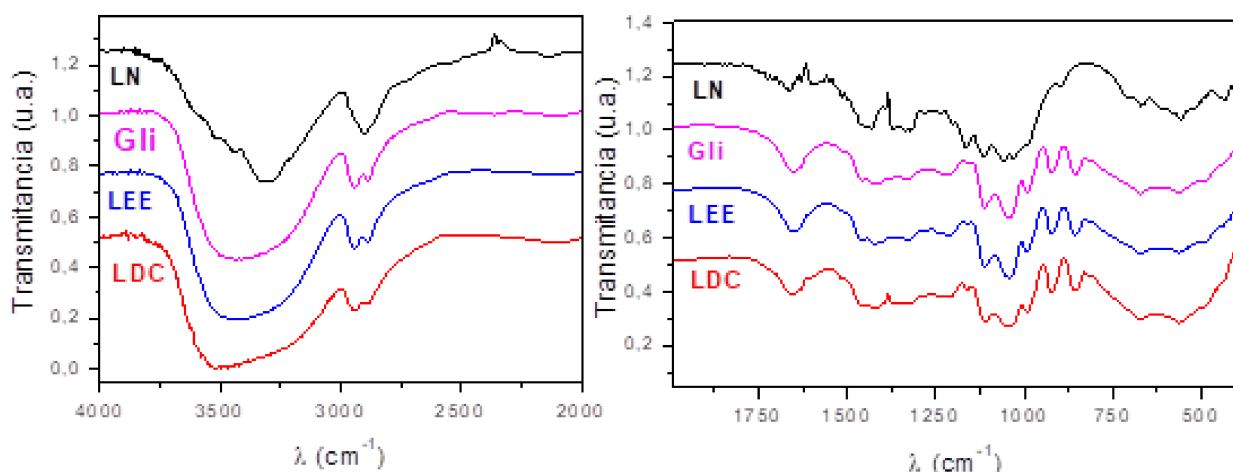
É possível notar, que utilizando tanto o diclorometano como o éter etílico para a lavagem das biomassas, a massa aumentou significativamente. Esse aumento de

massa pode ter sido ocasionado por reações entre a biomassa e o solvente, bem como pela impregnação da glicerina presente no pré-tratamento.

Os resultados observados de aumento de massa nas biomassas que passaram pelas lavagens com diclorometano e éter etílico, podem ser explicados realizando análises de FT-IR, dessas biomassas pós lavagem.

A Figura 30 apresenta os espectros de infravermelho das biomassas de eucalipto, posteriormente aos processos de lavagens. As nomenclaturas presentes nos espectros se referem a lavagem “padrão” (LN), lavagem com éter etílico (LEE) e a lavagem com diclorometano (LDC). Também foi inserida na análise o espectro correspondente à glicerina bruta (Gli).

Figura 30 - Espectros de infravermelho das biomassas de eucalipto pré-tratadas após as lavagens com solventes



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Pode ser observado pelos espectros apresentados, que as biomassas lavadas com diclorometano e éter etílico não atingiram o objetivo de remoção da glicerina bruta após o pré-tratamento, sendo possível observar as bandas com maior intensidade, caracterizando a presença da glicerina em 3670-3102  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento dos grupos hidroxílicos) e em 2986-2828  $\text{cm}^{-1}$  banda atribuída a ligações C-H, embora ambas estejam relacionadas à celulose nas biomassas.

Ao analisar a faixa espectral de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , pode-se notar bandas associadas a glicerina, nos processos de lavagem que utilizaram os solventes éter

etílico e diclorometano. As bandas em  $1113\text{ cm}^{-1}$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$  são referentes a álcoois secundários e primários (Sangkorn et al., 2010). Ainda segundo Guerrero (2010), as bandas típicas do glicerol estão localizadas na região de  $800$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , onde aparecem cinco bandas correspondentes às vibrações das ligações C–C e C–O, sendo as bandas  $857$ ,  $924$  e  $994\text{ cm}^{-1}$  atribuídos à vibração de C–C, a banda em  $1043\text{ cm}^{-1}$  está associada ao alongamento da ligação C–O em C1 e C3, e aquela em  $1114\text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao alongamento de C–O em C2.

A presença da glicerina nas biomassas lavadas com esses solventes fica ainda mais evidentes quando comparamos de maneira grosseira seus espectros com o espectro da própria glicerina, comprovante a ineficiência das lavagens. Já a diferença notada no espectro da biomassa lavada pelo método padrão e as biomassas lavadas com os solventes escolhidos, corroboram com o resultado de aumento relevante de massa ao fim do processo. Os solventes não foram capazes de remover a glicerina usada no processo, ainda existindo a possibilidade de terem reagido com a mesma.

Após os resultados negativos encontrados pelas lavagens anteriores, mais um método foi testado, dessa vez utilizando a acetona (cerca de  $200\text{ mL}$ ) em sistema de refluxo com temperatura controlada e uso de extrator Soxhlet, por um período de  $240$  minutos. Ao fim dos processos, as biomassas de pinus e eucalipto lavadas pelo método foram pesadas e o líquido obtido analisado por cromatografia gasosa (CGMS).

Em análise inicial, considerando as massas de biomassa submetidas ao pré-tratamento, tem-se que os valores iniciais de  $5,6184$  e  $5,0110$  gramas para pinus e eucalipto respectivamente, passaram para  $3,9778$  e  $3,8390$  gramas, valores semelhantes ao encontrado nas lavagens com solução de NaOH (1%).

Ao analisar a solução com acetona utilizada na lavagem das biomassas em cromatógrafo gasoso com espectro de massas (CGMS), foi detectado a presença de glicerina no líquido (Apêndice B), comprovando assim que a acetona removeu resquícios do solvente utilizado no pré-tratamento, como se era desejado. Logo, esse método se mostrou promissor, por realizar a limpeza da biomassa, além de utilizar um solvente que pode ser recuperado após a lavagem.

#### 5.1.4 Composição química das biomassas e as alterações provocadas pelo pré-tratamento

Após o pré-tratamento organossolve, as biomassas pré-tratadas foram novamente caracterizadas em análise elementar (CNH) e quimicamente quanto aos seus teores de celulose, hemicelulose e lignina total, a fim de verificar os efeitos do pré-tratamento organossolve. Ao realizar o pré-tratamento das biomassas residuais utilizando glicerina bruta como solvente, o objetivo principal foi promover a deslignificação do sólido além de gerar um fracionamento eficiente e consequentemente a manutenção da fração celulósica nas biomassas. As Tabelas 6 e 7 apresentam a composição das biomassas pré-tratadas e as deslignificações obtidas, bem como a análise elementar.

**Tabela 6.** Composição das biomassas residuais de pinus e eucalipto pré-tratadas.

<b>Biomassa Residual</b>	<b>Deslignificação (%)</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
PINUS	<b>71,79 ± 0,71</b>	75,84 ± 0,28	4,31 ± 0,16	18,87 ± 0,22
EUCALIPTO	<b>83,77 ± 0,03</b>	81,98 ± 0,13	3,02 ± 0,09	12,96 ± 0,19

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

**Tabela 7.** Análise elementar das biomassas de pinus e eucalipto pré-tratadas.

<b>Biomassa Residual</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O (%)</b>
PINUS	42,65 ± 0,08	5,31 ± 0,17	0,19 ± 0,05	0,50 ± 0,02	51,35 ± 0,05
EUCALIPTO	41,84 ± 0,06	6,37 ± 0,11	0,07 ± 0,01	0,62 ± 0,06	51,10 ± 0,11

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Primeiramente, na caracterização das biomassas pré-tratadas, foram analisados os teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes nos sólidos. Positivamente, esses valores demonstraram que a fração celulósica foi preservada, e as biomassas pré-tratadas apresentaram elevados percentuais de celulose, com teores de 75,84% e 81,98%, para pinus e eucalipto, respectivamente. Esse alto teor de celulose é significativo e desejado para etapas subsequentes, como produção de

biocombustíveis, obtenção de nanofibras de celulose, ácidos orgânicos, entre outros (SERNA-LOAIZA et al., 2022).

O presente trabalho obteve percentuais de celulose superiores aos encontrados na literatura, como no estudo de Romani et al. (2016), que, ao submeter a biomassa de *Eucalyptus globulus* ao pré-tratamento com glicerol, obteve 68% de celulose preservada, e Martin et al. (2011) que no pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar, atingiram máximo de 72% de celulose na biomassa pré-tratada.

Os teores de hemicelulose que antes eram de 23,24% no pinus e 29,61% no eucalipto, agora apresentam valores em torno de 3-4% nas biomassas pré-tratadas. Essa alta degradação é citada na literatura, em que autores afirmam que as hemiceluloses são facilmente degradadas devido ao seu baixo grau de polimerização e estrutura amorfa (SORATTO et al., 2020; EL-AHMADY et al., 2013).

Em relação à lignina na biomassa, o pré-tratamento organossolve utilizado mostrou-se eficiente, uma vez que as biomassas pré-tratadas tiveram a lignina removida da fração sólida. Ao avaliar os dados, é possível concluir que o pré-tratamento promoveu a deslignificação das biomassas residuais de pinus e eucalipto, atingindo índices de 71,79% e 83,77%, respectivamente.

#### **5.1.5 Deslignificação promovida nas biomassas de pinus e eucalipto pelo pré-tratamento e potencial uso da glicerina bruta como solvente**

Como relatado anteriormente, os teores de lignina nas biomassas pré-tratadas alteraram significativamente, com elevada remoção promovida pelo processo e taxas de deslignificação atingindo índices superiores à 70%.

Os valores de deslignificação alcançados foram superiores aos valores encontrados na literatura como exemplo, o obtido por Romani et al. (2016) de 65% de deslignificação em biomassa similar de eucalipto, onde utilizaram condições experimentais semelhantes e glicerol como solvente.

Tendo como base os bons resultados obtidos, a escolha do solvente foi determinante e se mostrou adequada ao processo, de acordo com os objetivos propostos e a ideia de usar um solvente de menor valor de mercado, como a glicerina

bruta. Para validar esses resultados, também foram realizados pré-tratamentos nas biomassas de pinus e eucalipto com a glicerina purificada comercial. Os resultados obtidos de caracterização das biomassas e a comparação com os anteriormente já demonstrados, se encontram na Tabela 8.

**Tabela 8.** Comparação quanto à caracterização das biomassas residuais pré-tratadas com glicerina bruta e purificada

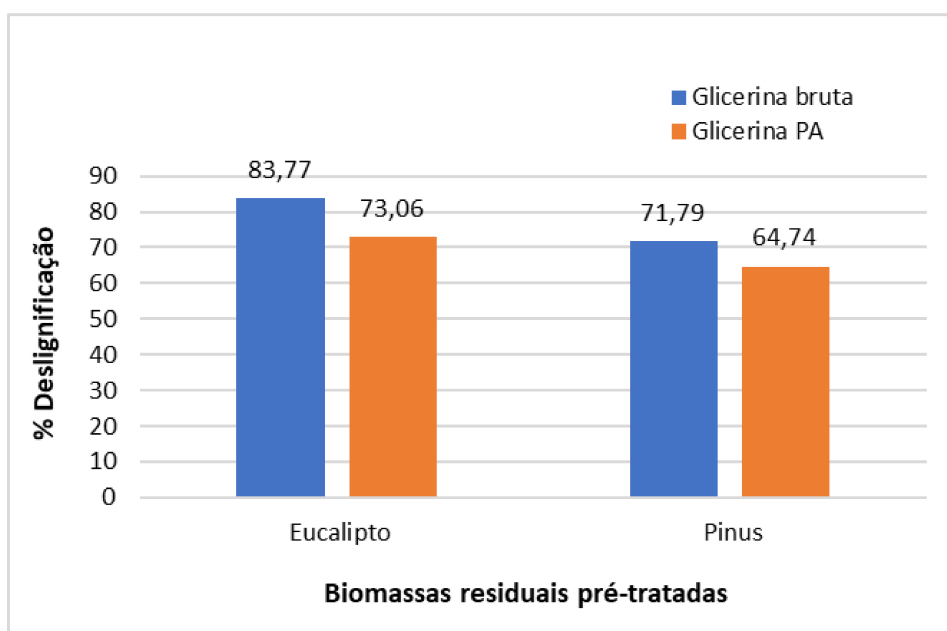
Pré-tratamento organossolve	Biomassa Residual de Eucalipto		Biomassa Residual de Pinus	
	Glicerina Bruta	Glicerina PA	Glicerina Bruta	Glicerina PA
Celulose (%)	81,98	72,14	75,84	68,56
Hemicelulose (%)	3,02	1,55	4,31	2,78
Lignina (%)	12,96	17,08	18,87	22,06

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Em breve análise sobre o efeito de ambas as glicerinhas nas biomassas de pinus e eucalipto pré-tratadas, com base em um dos principais objetivos que era a preservação da fração celulósica em fase sólida, notou-se que as porcentagens de celulose preservadas foram maiores quando se utilizou a glicerina bruta, com destaque principalmente na biomassa de eucalipto.

Outro destaque de grande relevância, é a porcentagem de lignina nas biomassas pré-tratadas com a glicerina na forma bruta. Calculando a deslignificação promovida, pode-se observar a superioridade da glicerina bruta, como mostra o gráfico (Figura 31).

Figura 31 - Deslignificação promovida nas biomassas pré-tratadas - glicerina bruta e purificada (PA)



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Analisando agora os resultados em relação a porcentagem de deslignificação, nota-se novamente a superioridade glicerina bruta como solvente no pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas utilizadas. Apesar de estudos com resíduos florestais em pré-tratamento organossolve com solventes passíveis de comparação serem escassos, os valores obtidos são maiores que os apresentados por Meighan et al. (2017) que fez o pré-tratamento do bagaço de cana com glicerina bruta obtendo uma deslignificação de 64%.

Com base em todos os dados apresentados das biomassas pré-tratadas, foi possível verificar o grande potencial de uso tanto da glicerina bruta como solvente, quanto do método de pré-tratamento para biomassas florestais residuais, quando se objetiva promover a deslignificação, fracionamento eficiente das biomassas e preservação da fração celulósica. Também chama atenção o efeito superior da glicerina bruta, que provavelmente devido a presença de componentes residuais provenientes da transesterificação (sais, materiais orgânicos, metanol), teve seu efeito potencializado no tratamento das biomassas.

Todos os dados corroboram para uma avaliação positiva, uma vez que este se torna um passo importante no aproveitamento de biomassas residuais do setor

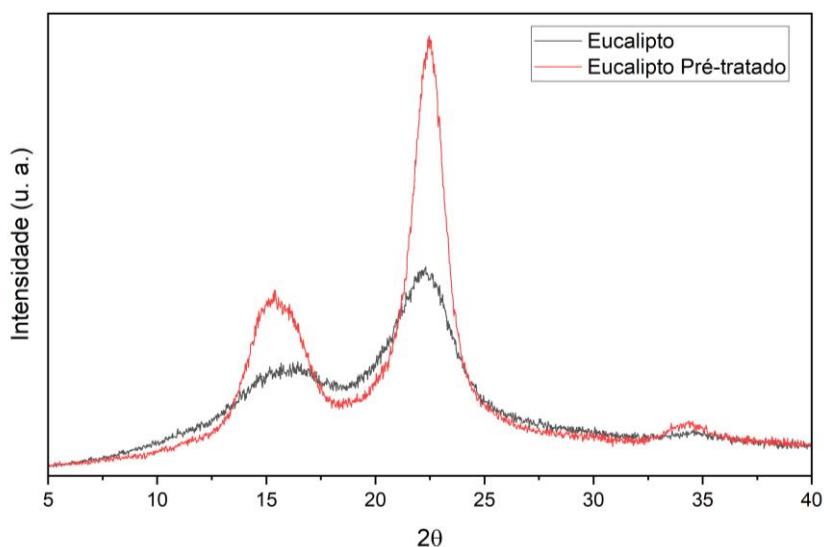


florestal e aplicação nobre para a glicerina bruta, auxiliando assim no desenvolvimento de potenciais biorrefinarias integradas e geração de bioprodutos, importantes na diversificação da matriz energética com base em fontes renováveis.

### 5.1.6 Avaliação das biomassas pré-tratadas e o Índice de Cristalinidade

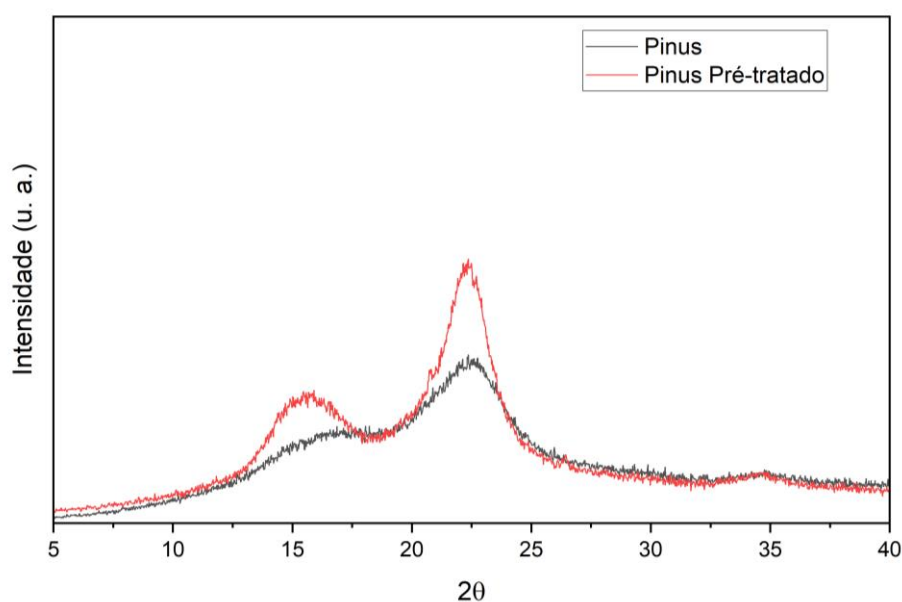
Objetivando ainda uma análise das biomassas residuais submetidas ao pré-tratamento, e para uma melhor avaliação das alterações estruturais causadas pelo processo, foram realizadas análises de DRX para as amostras de pinus e eucalipto, antes e após pré-tratamento organossolve. A partir dos dados obtidos, foram calculados os Índices de Cristalinidade das biomassas. As Figuras 32 e 33 mostram o difratômetro das biomassas de pinus e eucalipto *in natura* e pré-tratadas.

Figura 32 - Difratômetro das biomassas residuais de eucalipto antes e após o pré-tratamento organossolve.



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Figura 33 - Difratoômetro das biomassas residuais de pinus antes e após o pré-tratamento organossolve.



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Analisando as Figuras 32 e 33, inicialmente, é notável o padrão característico dos difratogramas das biomassas lignocelulósicas, com região amorfa entre  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  e o pico cristalino entre os ângulos e  $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ . Além disso, comparando as curvas ainda é possível notar que as biomassas deslignificadas, tanto pinus quanto eucalipto, apresentam picos cristalinos maiores que as biomassas antes do pré-tratamento. Esse aumento na cristalinidade se deve principalmente à remoção de materiais amorfos, como lignina e hemicelulose, com preservação da celulose na biomassa (MENG et al., 2020; SUN et al., 2015).

A partir das intensidades dos picos cristalinos e das regiões amorfas, foram calculados os índices de cristalinidade para as biomassas de eucalipto e pinus, obtendo para as biomassas *in natura* os valores de 54,46% e 44,04%, respectivamente. Com o pré-tratamento, as biomassas apresentaram os novos índices de cristalinidade de 84,26% e 68,01%, um aumento de cerca de 50% na cristalinidade, reafirmando assim a remoção de partes amorfas como a lignina que se almejava, e corroborando com outros estudos como CUI et al., 2014 e RUIZ et al., 2011.

## 5.2 Lignina removida das biomassas e sua recuperação

Após a recuperação de lignina presente no licor negro por precipitação ácida, centrifugação e lavagens, foram obtidas as ligninas das biomassas residuais de pinus e eucalipto, conforme mostram as imagens da Figura 34.

Figura 34 - Recuperação da lignina presente no licor negro na centrífuga



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

### 5.2.1 Quantificação das ligninas de pinus e eucalipto recuperadas

As ligninas retiradas das biomassas de Pinus e Eucalipto através do pré-tratamento organossolve, foram recuperadas e quantificadas, podendo esse componente ser um bioproduto de interesse econômico e alto valor agregado, importante para viabilizar o processo como um todo (SCHNEIDER et al., 2021). Na Tabela 9 pode-se verificar a quantidade de lignina recuperada das biomassas de pinus e eucalipto.

**Tabela 9** - Lignina recuperada das biomassas residuais pré-tratadas

<b>Condições experimentais: 220 °C, 120 minutos, 40%</b>	<b>LIGNINA RECUPERADA (gramas de lignina/100 gramas de biomassa)</b>	
	<b>PINUS</b>	<b>EUCALIPTO</b>
Repetição 1	9,650	12,570
Repetição 2	9,760	11,960
Repetição 3	9,940	12,610
<b>Média</b>	<b>9,783</b>	<b>12,380</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,146</b>	<b>0,364</b>

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Após as etapas de recuperação, foram obtidos uma média de 12,38 g e 9,77 g de lignina/100 g de biomassa de eucalipto e pinus, respectivamente. Na literatura são escassos estudos que façam essa recuperação da lignina como coproduto, sendo Romani et al. (2016) o mais expressivo, onde foi feita quantificação semelhante, obtendo 15,2 g de lignina para cada 100 g de biomassa eucalipto.

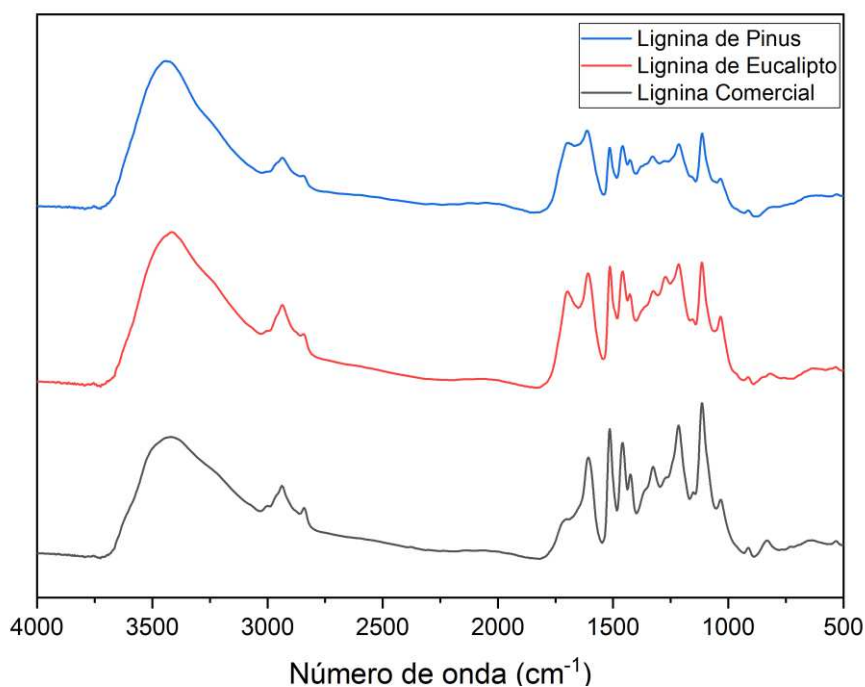
Essa quantificação se faz importante para demonstrar outra forma de agregar valor ao processo, utilizando os conceitos de biorrefinaria e aproveitamento de todas as frações obtidas da biomassa pré-tratada. A visão de integração tanto de produtos quanto de processamento/métodos, é algo que precisa sempre ser pautada, pois auxilia na viabilização do processo organossolve atrelado ao conceito das biorrefinarias.

### **5.2.2 Análise e comparação das ligninas obtidas com lignina comercial**

As ligninas recuperadas após o pré-tratamento das biomassas, que na maioria das vezes seriam tratadas apenas como coproduto do processo e utilizadas como fonte de energia em biorrefinarias na queima direta, podem ganhar aplicações mais nobres dependendo de sua composição, morfologia, pureza (NARRON et al., 2016; SANTOS et al., 2015).

Logo, para verificar tais aspectos é que foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) das ligninas obtidas. A Figura 35 apresenta os espectros obtidos para amostras das ligninas de pinus e eucalipto recuperadas de licor negro, em comparação com uma lignina padrão comercial.

Figura 35 - Espectros das ligninas obtidas de pinus e eucalipto, e lignina padrão comercial



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

Em um primeiro momento, é possível notar uma semelhança considerável entre os espectros obtidos para as ligninas, mesmo se tratando de ligninas obtidas de biomassas distintas (resíduo de pinus e eucalipto) e/ou processos diferentes (comercial).

Para uma análise um pouco mais aprofundada, os pontos mais específicos e marcantes ao longo da análise foram levantados para as três ligninas (pinus, eucalipto e comercial), e comparados com a literatura. A Tabela 10 demonstra as principais atribuições características de lignina, informando as bandas encontradas nos espectrogramas obtidos para cada amostra de biomassa recuperada e/ou comercial.

**Tabela 10** - Interpretação dos espectros em análise de Infravermelho (FT-IR) para as ligninas

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Atribuições
Pinus	Eucalipto	Comercial	
3433	3420	3435	Estiramento O-H nas ligações de hidrogênio
2939	2927	2941	Alongamento C–H alifático simétricos e assimétricos
2847	2837	2845	
1699	1705	1706	Estiramento de ligações C=O na localização β e no grupo COOH carboxila
1545	1539	1556	Anéis aromáticos C=C
1516	1514	1514	
1460	1458	1456	Vibração do anel aromático C=C.
1421	1425	1429	Anéis aromáticos C=C
1217	1219	1217	Estiramento de ligações C-O do grupo guaiacil e siringil
1115	1114	1115	Deformação C-H (típica do anel siringil) e deformação CO de álcool secundário e éter alifático
1037	1033	1035	Deformação de ligações C-H dos anéis aromáticos e de ligações C-O em álcoois primários
914	915	916	Deformação C-H fora do plano associada a anéis aromáticos (guaiacil e siringil)
831	825	832	

Fonte: elaborado pela autora, 2024.

A análise dos espectros de infravermelho permitiu a identificação de atributos marcantes para as ligninas de biomassa lignocelulósicas, onde foram detectados padrões característicos de grupos funcionais desse biopolímero. As principais bandas observadas estavam de acordo com o relatado na literatura (GORDOBIL et al., 2016; NARRON et al., 2016).

Inicialmente, pode-se identificar em ambos os espectros, na faixa de 3450 a 3400 cm<sup>-1</sup> a presença de grupos hidroxila e compostos fenólicos que estão envolvidos em ligações de hidrogênio. Já as bandas em torno de 2940-2850 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento C-H em grupos -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> (CACHET et al., 2014; SAMMONS et al., 2013).

A região espectral entre 1700–800 cm<sup>-1</sup> é onde a maior parte das informações relevantes do espectro da lignina são encontradas na análise de FTIR (MONTEIL-

RIVEIRA et al., 2013). As bandas relacionadas às unidades siringil e guaiacil se destacam por serem características de ligninas de madeira, por exemplo, as bandas detectadas em torno de  $1200\text{ cm}^{-1}$  que se referem ao estiramento C-O de estruturas guaiacil/siringil (WANG et al., 2015; BOERIL et al., 2004).

É interessante notar que a lignina comercial apresenta picos mais definidos, o que provavelmente está ligado ao teor de pureza e ao método de obtenção. Numa visão geral dos espectros obtidos, fica claro que as ligninas recuperadas e a lignina comercial apresentam semelhanças consideráveis, e embora sejam provenientes de biomassas diferentes, os grupos funcionais são bastante semelhantes entre si, aumentando assim o potencial do pré-tratamento organossolve na recuperação de lignina usando solventes orgânicos (KAUTO et al., 2014).

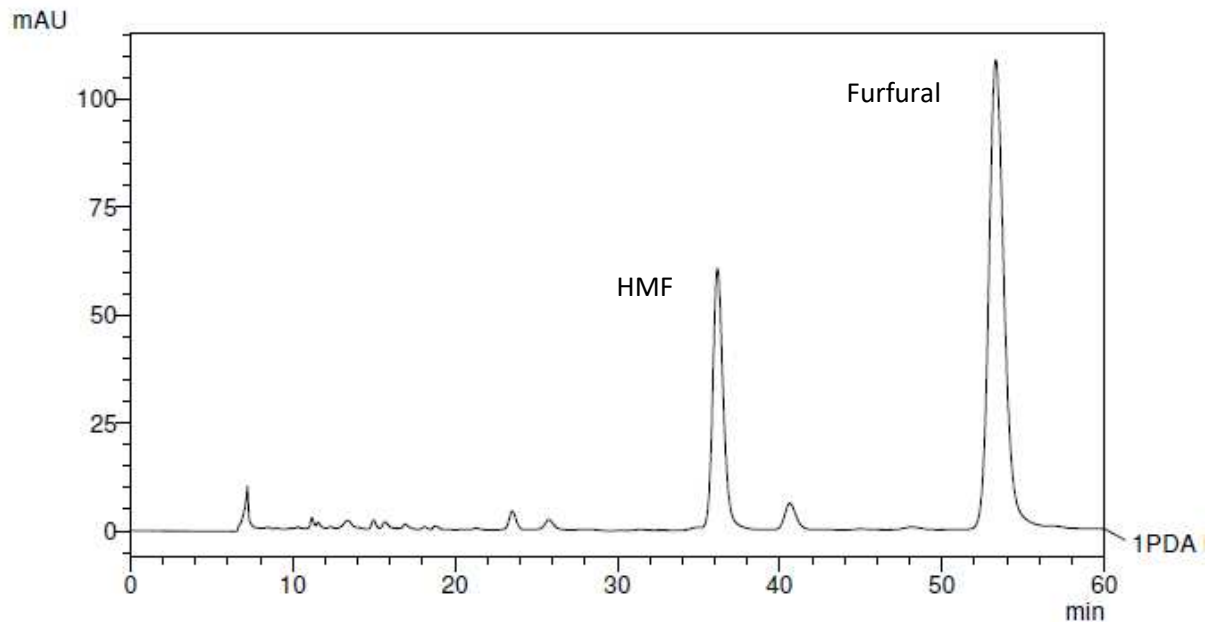
Em estudo de viabilidade econômica do pré-tratamento organossolve de eucalipto em um conceito de biorrefinarias, Dornelles et al. (2021), apontaram que a valorização da lignina obtida pelo fracionamento da biomassa pode gerar retornos semelhantes à produção de outros produtos químicos celulósicos, e ser ainda mais rentável até que produção de etanol celulósico.

### **5.3 Avaliação do licor negro e seus componentes**

O licor negro foi analisado por cromatografia líquida (HPLC) objetivando detectar possíveis compostos derivados do pré-tratamento da biomassa residual de pinus e eucalipto. De acordo com os resultados, no licor de ambas as biomassas pré-tratadas, o furfural, composto derivado da fração hemicelulósica, foi encontrado em maiores concentrações devido à degradação que a hemicelulose sofreu durante o pré-tratamento. Alguns estudos exploraram o uso da hemicelulose solubilizada justamente para a produção de furfural, bem como processos bioquímicos para conversão em outros produtos como biogás, metano, ácidos orgânicos e lipídios (LI et al., 2022; RIVAS et al., 2021).

Outros compostos também foram identificados em concentrações mais baixas, como hidroximetilfurfural (HMF), ácido acético e ácido glicólico. Os cromatogramas, Figuras 36 e 37, mostram os picos de HMF (tempo de retenção aprox. 37 minutos) e furfural (detectado no tempo de retenção em torno de 54 minutos), referente ao licor negro das biomassas de pinus e eucalipto, respectivamente.

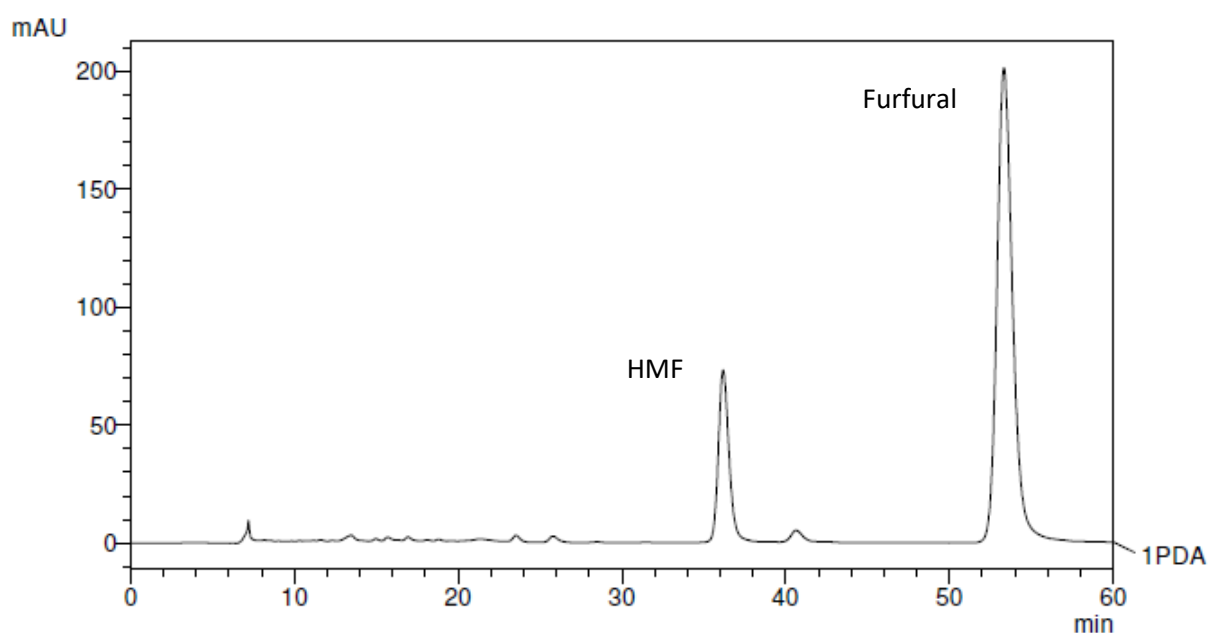
Figura 36 - Cromatograma do licor negro resultante do pré-tratamento da biomassa residual de Pinus - picos principais: HMF e Furfural



Fonte: elaborado pela autora, 2024.



Figura 37 - Cromatograma do licor negro resultante do pré-tratamento da biomassa residual de Eucalipto - picos principais: HMF e Furfural



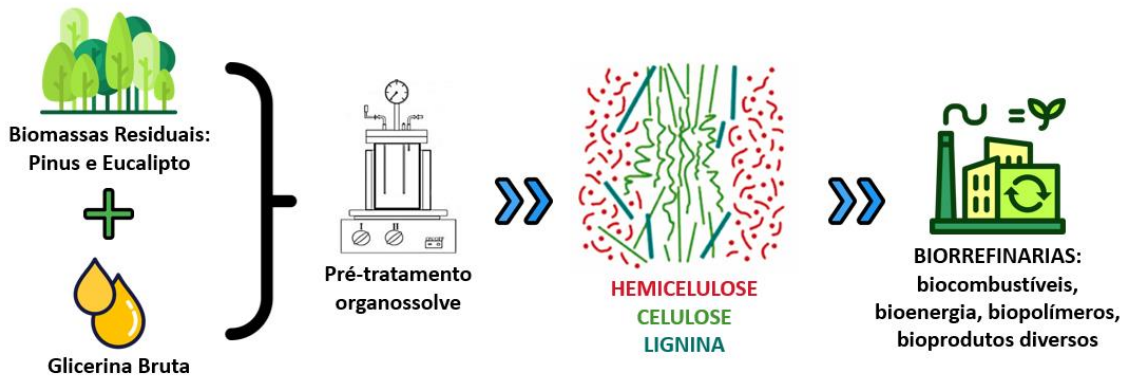
Fonte: elaborado pela autora, 2024.

A utilização e aplicação destes licores são cruciais para a viabilidade econômica e geração de mais rotas possíveis de uso para as frações geradas com o pré-tratamento. Os produtos que ali se encontram, podem ser inseridos em um processo contínuo e integrado dentro das biorrefinarias lignocelulósicas.

#### 5.4 Integração do processo organossolve às biorrefinarias lignocelulósicas

Todas as avaliações propostas e realizadas durante a pesquisa envolvendo o pré-tratamento organossolve das biomassas residuais, tiveram como objetivo principal, alcançar resultados que priorizassem a integração dentro das biorrefinarias de biomassas lignocelulósicas. A Figura 38 descreve resumidamente como a pesquisa se desenvolveu e os objetivos que foram propostos.

Figura 38 - Resumo do processo estudado com foco nas biorrefinarias



Fonte: elaborado pela autora, 2024.

A exemplo das refinarias de petróleo, para a consolidação desse tipo de indústria, será necessário que os processos sejam muito bem desenvolvidos e testados, e que eles “conversem” entre si, ou seja, tenham correlação. Somente a partir desse ponto, é que os produtos de entrada (no caso as biomassas lignocelulósicas, bem como seus resíduos) serão convertidos em bioprodutos de valor agregado e interesse econômico, pelos diversos nichos dos ramos interligados.

A utilização e aplicação destes licores são cruciais para a viabilidade econômica e geração de mais rotas possíveis de uso para as frações geradas com o pré-tratamento. Os produtos que ali se encontram, podem ser inseridos em um processo contínuo e integrado dentro das biorrefinarias lignocelulósicas. Sun et al. (2022), apontam a importância dentro do conceito de pré-tratamento, da integração de processos que permitam usar todas as rotas de fracionamento dentro das biorrefinarias, principalmente as estratégias para a valorização da fração rica em hemicelulose.

Ainda de acordo com Rabelo et al. (2023), é necessário destacar que as biorrefinarias devem integrar processos para a conversão sustentável de biomassa, que seus recursos sejam otimizados, além de minimizar os efluentes gerados, pois apesar do grande potencial das biorrefinarias lignocelulósicas, é crucial e fonte de sucesso que haja o fracionamento eficaz da biomassa, e que o processo seja viável econômica e ambientalmente.

## 6 CONCLUSÕES

No desenvolvimento, e principalmente na etapa de consolidação de biorrefinarias lignocelulósicas, os processos utilizados precisam ser muito bem estudados quanto à sua eficiência, custo, aplicabilidade, entre outros fatores determinantes que podem permitir ou não sua utilização. O uso de resíduos, como os gerados durante a colheita florestal, e de um coproduto da fabricação de biodiesel que é o caso da glicerina bruta, podem viabilizar tais processos e permitir uma integração dentro das biorrefinarias.

Nesse trabalho, onde foram utilizadas biomassas residuais de pinus e eucalipto em um pré-tratamento com glicerina bruta, resultados significativos foram obtidos. Elevadas taxas de deslignificação, 71,79% para pinus e 83,77% para eucalipto, demonstram que o pré-tratamento organossolve é eficiente na remoção da lignina na biomassa. Além disso, houve também a preservação da celulose nas biomassas pré-tratadas, como se é esperado para etapas subsequentes de produção de biocombustíveis e/ou aproveitamento da celulose em demais processo, por exemplo na obtenção de nanopartículas de celulose.

Também nos testes que envolveram a avaliação do potencial uso da glicerina em sua forma bruta comparando seus efeitos com a purificada, a primeira foi superior ao promover maior deslignificação e remoção da lignina, outro passo relevante para a integração do processo de biorrefinarias, além de redução do custo.

A lignina removida durante o processo, foi recuperada da fase líquida e apresentou composição química semelhante à lignina comercial, logo sendo um bioproduto de interesse ao mercado. O uso da lignina na indústria de compósitos, na obtenção de dispersantes, para fabricação de adesivos e aditivos, traz uma aplicação nobre para esse biopolímero, o que também tem relevância dentro das biorrefinarias. Além da lignina, o licor negro gerado tem chamado atenção de outros pesquisadores por conter várias substâncias como furfural, HMF, ácidos comerciais como o glicólico, que são produtos são de ampla utilização no mercado de química fina, farmacêutico, indústria de cosméticos.

Após as análises e avaliações pertinentes, foi possível concluir que o pré-tratamento organossolve das biomassas residuais florestais trouxe resultados importantes e significativos. Com a geração dos variados produtos obtidos pelo

fracionamento eficiente das biomassas, o processo poderá ser aplicado e testados em maiores escalas, permitindo um avanço no estabelecimento de forma comercial da biorrefinarias lignocelulósicas, tão importantes ambiental e economicamente.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Como forma de continuidade da pesquisa envolvendo o pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas no conceito de biorrefinarias integradas, sugere-se abaixo alguns pontos a serem estudados em trabalhos futuros subsequentes:

- Utilização da lignina recuperada em processos que envolvam sua funcionalização e aplicabilidade;
- Processo de conversão da fração sólida obtida após o pré-tratamento em nanopartículas de celulose e aplicação prática da mesma;
- Utilização do licor negro formado em processos microbiológicos, para obtenção de biogás através de fermentações;
- Estudo econômico do pré-tratamento proposto, com simulações em largas escalas para análise de viabilidade técnica, entre outros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul-Hamid, H., Shukor, N. A. A., & Sabaruddin, F. A. (2019). Economic Feasibility of Pine Plantation in Malaysia: A Review. *Journal of Forestry Research*, 30(5), 1587-1600. <https://doi.org/10.1007/s11676-018-0710-8>

ABRAHAM A, MATHEW AK, PARK H, CHOI O, SINDHU R, PARAMESWARAN B, et al. Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31958690/>.

AKHTAR, N.; GUPTA, K.; GOYAL, D.; GOYAL, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, v. 35, p. 489-511, 2016. <https://doi.org/10.1002/ep.12257>

Alio, M.A., Tugui, O., Rusu, L., Pons, A., Vial, C., 2020. Hydrolysis and fermentation steps of a pretreated sawmill mixed feedstock for bioethanol production in a wood biorefinery. *Bioresour. Technol.* 310 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123412>.

ALMOMANI F; BHOSALE R.R; KHRAISHEH M.A.M; SHAWAHQFAH M. Enhancement of biogas production from agricultural wastes via pretreatment with advanced oxidation processes. *Fuel* v.253, p.964-974, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/333325019>.

Álvarez-Guerra, M., & Meireles, M. A. A. (2014). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.032>

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M. D.; COSTA, A. C. R. Biorrefinarias: Conceitos, Classificação, Matérias Primas E Produtos. *J. Bioenergy Food Sci*, 2014.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2022/anuario-2022.pdf>.

ANU; KUMAR A; RAPOPORT A; KUNZE G; KUMAR S; SINGH D; SING B. Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. *Renewable Energy*, v.160, p.1228-1252,2020

Ashokkumar, V., Venkatkarthick, R., Jayashree, S., Chuetor, S., Dharmaraj, S., Kumar, G., Chen, W.-H., Ngamcharussrivichai, C. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. *Bioresour. Technol* 344, 126195, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>

ATELGE, M.R.; ATABANI, A.E.; BANU, J.R.; KRISA, D.; KAYA, M.; ESKICIOGLU, C.; KUMAR, G.; LEE, C.; YILDIZ, Y.S.; UNALAN, S., MOHANASUNDARAM, R., DUMAN, F. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. **Fuel**, v.270, p.117494, 2020

BAÊTA, B. E. L.; LIMA, D. R. S.; ADARME, O. F. H.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F. Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 137-146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.003>

BARBOSA, K. L. et al. Pré-tratamento de Explosão a Vapor, Caracterização Química e Morfológica do Bagaço da Cana-de-açúcar Usado para Produção de Etanol 2G. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 1, 2020.

BARUAH J; NATH B.K; SHARMA R; KUMAR S; DEKA R.C; BARUAH D.C; KALITA E. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Front. Energy Res**.2018.

BEHERA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91-106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.047>

Bhatia, S., & Kanade, B. G. (2012). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 1439-1449.

Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J., A Van Dam, J.E.G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.* 20, 205–218, (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j>.

Borand, M.N., Karaosmanoğlu, F., 2018. Effects of organosolv pretreatment conditions for lignocellulosic biomass in biorefinery applications: A review. *J. Renew. Sustain. Energy* 10. <https://doi.org/10.1063/1.5025876>.

Bradshaw, M., & Chadwick, O. (2019). *The Eucalyptus: A Natural and Commercial History of the Gum Tree* (2nd ed.). CSIRO Publishing.

BYKOV, I. **Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy**. 2008. Master thesis, Luleå University of Technology, Luleå.

Cachet, N., Camy, S., Benjelloun-Mlayah, B., Condoret, J.-S., Delmas, M. Esterification of organosolv lignin under supercritical conditions. *Industrial Crops and Products*, 58, 287–297, (2014) <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.039>

Chandel, A. K., Garlapati, V. K., Singh, A. K., & Antunes, F. A. F. (2021). Biorrefinaria lignocelulósica integrada para a produção de bioetanol e outros produtos químicos: avanços recentes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110731.

Chaudhary, G., Chaudhary, N., Saini, S. et al. Assessment of Pretreatment Strategies for Valorization of Lignocellulosic Biomass: Path Forwarding Towards Lignocellulosic Biorefinery. *Waste Biomass Valor*, (2023). <https://doi.org/10.1007/s12649-023-02219-Z>

CHIN, S. X.; CHIA, C. H.; FANG, Z.; ZACARIA, S.; LI, X. K.; ZHANG, F. A kinetic study on acid hydrolysis of oil palm fruit bunch fibers using a microwave reactor system. *Energy & Fuels*, v. 28, p. 2589-2597, 2014. <https://doi.org/10.1021/ef402468z>

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. 2. ed. rev. São Paulo (SP): Blucher, p. 423, 2014.

Cui, T., Li, J., Yan, Z., Yu, M., Li, S. The correlation between the enzymatic saccharification and the multidimensional structure of cellulose changed by different pretreatments. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), (2014). <http://dx.doi.org/10.1186/s13068-014-0134-6>

Cybulska, I., Brudecki, G. P., Zembrzuska, J., Schmidt, J. E., Lopez, C. G.-B., & Thomsen, M. H. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy*, 185, 1040–1050, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.094>.

Das, L., Das, M., & Goyal, A. (2021). Microbial cellulases: Engineering, production and industrial applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110406. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110406>

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W. R., & Suppes, G. J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, 281(1-2), 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA T. L.; JESUS C. D. F.; ROSSELL C. E. V.; MACIEL FILHO R.; BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane, *Energy*, v. 43, p. 246-252, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.034>

Domínguez, E., Romani, A., Alonso, J. L., Parajó, J. C., & Yáñez, R. (2014). A biorefinery approach based on fractionation with a cheap industrial by-product for getting value from an invasive woody species. *Bioresource Technology*, 173, 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.104>

Dornelles, L.B., Filho, R.M., Mariano, A.P. Organosolv fractionation of eucalyptus: Economics of cellulosic ethanol and chemicals versus lignin valorization to phenols and polyols. *Ind. Crops Prod.* 173, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114097>

El-Ahmady, N., Deraz, S., Khalil, A. Bioethanol production from lignocellulosic feedstocks based on enzymatic hydrolysis: current status and recent developments. *Biotechnology (Faisalabad)* 13 (1), 1–21, (2013). <http://dx.doi.org/10.3923/biotech.2014.1.21>



EL-NAGGAR, N.; DERAZ, S.; KHALIL, A. Bioethanol production from lignocellulosic feedstocks based on enzymatic hydrolysis: current status and recent developments. **Biotechnology**, 2014.

Felizardo, P., Neiva Correia, M. J., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., & Bordado, J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 26(5), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>

Gómez-García. Estimation of primary forest harvest residues and potential bioenergy production from fast-growing tree species in NW Spain. *Biomass and Bioenergy*, 148, 106055, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106055>

Gominho, V., & Almeida, A. C. (2018). *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urophylla*: characteristics and uses in Brazil. UFV, Viçosa, MG, Brazil.

Gonçalves, J. L. M., Munné-Bosch, S., & Panagopoulos, T. (2020). Environmental Impact of Eucalyptus Cultivation: Challenges and Opportunities. *Ecophysiology and Management*, pp. 231-248.

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; NOGUEIRA, C. C.; SANTOS, E. S.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, G. R. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel**, 131, p. 66-76, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.021>

González-García, S., López-Serrano, P. M., & Vázquez-Rowe, I. (2021). Environmental Life Cycle Assessment of Pine Wood in Construction: A Case Study in Spain. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123700. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123700>

Gordobil O., Moriana R., Zhang L. *et al.* Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Ind Crops Prod* 83, 155–165, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.048>

Gueri, M. V. D., Schirmer, W.N., et al. Pretreatments of lignocellulosic waste to increase methane production in anaerobic digestion processes: a review. *Revista GEAMA, Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology*, 7 (3): 13-27, dezembro 2021, online version.

HALDARE D; PURKAIT M.K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. **Chemosphere**, v.264, p.128523 ,2021.

HANSEN, N. M. L.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1493–505, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm800053z>

HASHEMI, B; SARKER, S; LAMB, J.J; LIEN K.N. Yield improvements in anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks. *Journal of Cleaner Production*, v.288, p.125447, 2021.

Hassan, M. A., Al Abdan, M. A., & El-Lakany, M. H. (2020). Eucalyptus: A Fast Growing Tree for Renewable Sustainable Biomass Production. *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy* (pp. 111-132). <https://doi.org/10.5772/intechopen.91722>

HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J.U.; HERNÁNDEZ-ESCOTO, H. Enzymatic Hydrolysis of Biomass at High-Solids Loadings through Fed-Batch Operation. *Biomass Bioenergy*, v.119, p.191–197, 2018.

Himmel, M. E., Ding, S. Y., Johnson, D. K., Adney, W. S., Nimlos, M. R., Brady, J. W., & Foust, T. D. (2007). Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science*, 315(5813), 804-807, 2007.

Huijgen, W. J. J., Smit, A. T., & de Wild, P. J. (2010). Pre-treatment and fractionation of lignocellulosic biomass by different pre-treatment methods. *Bioresource Technology*, 101(10), 1310-1315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.097>

IBÁ – **Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Árvores – Ano Base 2022**. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>. Acesso em: junho/2023

IBÁ – **Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Árvores – Ano Base 2023**. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>. Acesso em: novembro/2023

IBARRA, D.; DEL RIO, J. C.; GUTIERREZ, A.; RODRIGUEZ, I. M.; ROMERO, J. R.; MARTINEZ, M. J.; MARTINEZ, A. T. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps. *Journal Anal. Appl. Pyrol*, v. 74, p. 116-122, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.009>

JONSSON, L. J.; MARTIN, C. Pretreatment of Lignocellulose: Formation of Inhibitory By-Products and Strategies for Minimizing Their Effects. *Bioresource technology*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>

Joseph, P., Opedal, M.T. & Moe, S.T. The O-factor: using the H-factor concept to predict the outcome of organosolv pretreatment. *Biomass Conv. Bioref.* 13, 6727–6736 (2023). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01667-8>

Kautto, J., Realf, M.J., Ragauskas, A.J., Kässi, T. Economic Analysis of an Organosolv Process for Bioethanol Production. *BioResources*, 9(4), (2014). <https://doi.org/10.15376/biores.9.4.6041-6072>.

Kline L.M., Hayes D.G., Womac A.R., Labbe N. Simplified determination of lignin content in hard and soft woods via UV-spectrophotometric analysis of biomass dissolved in ionic liquids. *BioResources* 5, 1366–1383, (2010). <http://dx.doi.org/10.15376/BIORES.5.3.1366-1383>

Kongjao, S., Damronglerd, S., & Hunsom, M. (2010). Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(3), 944–949. [doi:10.1007/s11814-010-0148-0](https://doi.org/10.1007/s11814-010-0148-0)

Kumar, A., Negi, Y. S., & Gupta, R. (2018). Eucalyptus for the Future. In Y. S. Negi & A. Kumar (Eds.), *Eucalyptus: The Genus Eucalyptus* (pp. 445-460). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351075941>

Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>

Kumari, D., Singh, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 877–891, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>

Lauwaert, J., Stals, I., Lancefield, C. S., Deschaumes, W., Depuydt, D., Vanlerberghe, B., Verberckmoes, A. Pilot scale recovery of lignin from black liquor and advanced characterization of the final product. *Separation and Purification Technology*, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.081>

Li, J., Zhang, Y., Wang, H., Zhang, J., & Yu, Z. (2021). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 329, 124878. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124878>

Li, P., Ren, J., Jiang, Z., Huang, L., Wu, C., Wu, W. Review on the preparation of fuels and chemicals based on lignin. *RSC Adv.* 12, 10289–10305, (2022) <https://doi.org/10.1039/d2ra01341j>.

LI, T.; REMÓN, J.; JIANG, Z.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H. Towards the development of a novel “bamboo-refinery” concept: selective bamboo fractionation by means of a microwave assisted, acid-catalyzed, organosolv process. **Energy Conversion Management**, v. 155, 147-160, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.077>

Li, T., Ma, Z., Yang, Y., Wang, C., Ma, X., & Zhu, S. (2020). Recent advances in nanocellulose-based biopolymer composites: Preparation, properties, and applications. *Nanomaterials*, 10(9), 1848. <https://doi.org/10.3390/nano10091848>

Li, X., Wu, S. Chemical Structure and Pyrolysis Characteristics of the Soda-Alkali Lignin Fractions. *BioResources*, 9(4), (2014). <https://doi.org/10.15376/biores.9.4.6277-6289>.

LIMA, I. S., Barcelos, V. B., Rezende, M. C. A. F., Rossa, V., & Soares, R. R. (2019). Obtenção de lignina a partir de pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto usando glicerina bruta / Obtaining lignin from organosolve pretreatment of eucalyptus biomass using raw glycerin. *Brazilian Journal of Development*, 5(11), 22702–22708. <https://doi.org/10.34117/bjdv5n11-004>.

LIMA, Izabela da Silva. Pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto utilizando glicerina bruta. 2019. 74 f. **Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis)** Universidade Federal de Uberlândia, 2019. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2283>

Lu, H., Yadav, V., Bilal, M., Iqbal, H.M.N. Bioprospecting microbial hosts to valorize lignocellulose biomass. Environmental perspectives and value-added bioproducts. *Chemosphere* 288, 132574, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132574>

Luo, H., Zhou, T., Cao, J., Gao, L., Wang, S., Gui, Z., Shi, Y., Xie, F., Yang R. Utilization of lignocellulosic biomass by glycerol organosolv pretreatment for biobutanol production integrated with bioconversion of residual glycerol into value-added products. *Bioresour Technol* 387, 129661, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129661>

Lynd, L.R., Laser, M.S., Bransby, D., Dale, B.E., Davison, B., Hamilton, R., Wyman, C.E. How biotech can transform biofuels. *Nature Biotechnology*, 26(2), 169–172, (2008). <https://doi.org/10.1038/nbt0208-169>

MARTÍN, C.; JÜRGEN, P.; SAAKE, B.; SCHREIBER, A. Effect of glycerol pretreatment on component recovery and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Cellulose Chem.*, v. 45, p. 487-494, 2011.

Martínez, A. T., Rencoret, J., Nieto, L., Jiménez-Barbero, J., Gutiérrez, A., del Río, J. C., Ruiz-Dueñas, F. J. (2016). Selective lignin and polysaccharide removal in natural fungal decay of wood as evidenced by in situ structural analyses. *Environmental Microbiology*, 18(12), 4216-4236. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13486>

MEHER, L., VIDYASAGAR, D., & NAIK, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

MEIGHAN, B. N. **Fracionamento de bagaço de cana-de-açúcar por processo hidrotérmico e organossolve no contexto da biorrefinaria lignocelulósica.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto/MG.

Meighan, B.N., Lima, D.R.S., Cardoso, W.J., Baêta, B.E.L., Adarme, O.F.H., Santucci, B.S., Gurgel, L.V.A. Two-stage fractionation of sugarcane bagasse by autohydrolysis and glycerol organosolv delignification in a lignocellulosic biorefinery concept. *Industrial Crops and Products*, 108, 431–441, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.049>

MENDES, K. C. S. **Estudo do processo de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar para otimização de produção de xilose com reduzida formação de produtos de degradação.** 2013. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PB.

Meneses, D. B, Montes de Oca-Vásquez, G., Vega-Baudrit, J. R., Rojas-Álvarez, M., Corrales-Castillo, J., & Murillo-Araya, L. C. (2020). Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-020-00722-0

Meng, X., Bhagia, S., Wang, Y., Zhou, Y., Pu, Y., Dunlap, J. R., Yoo, C.G. Effects of the advanced organosolv pretreatment strategies on structural properties of woody biomass. *Industrial Crops and Products*, 146, 112144, (2020). <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112144>.

MOHAPATRA, S., JENA, S., JENA, P.K., BADHAI, J., ACHARYA, A.N., THATOI, H. Partial consolidated bioprocessing of pretreated Pennisetum sp. by anaerobic thermophiles for enhanced bioethanol production. *Chemosphere*, v.256, p.127126, 2020.

Monteil-Rivera, F., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., Hawari, J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Ind. Crops Prod.* 41, 356–364, (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.049>.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, a Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77–93, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>

MORETTI, M. M. S.; PERRONE, O. M.; NUNES, C. C. C.; TABOGA, S.; ROSCOLO, M.; SILVA, R. Effect of pretreatment and enzymatic hydrolysis on the physical-chemical composition and morphologic structure of sugarcane bagasse and sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 773-777, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.075>

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

Mussatto, S.I., Fernandes, M., Roberto, I.C. Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, 70(2), 218–223, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.021>

Naresh Kumar, M., Ravikumar, R., Thenmozhi, S. et al. Choice of Pretreatment Technology for Sustainable Production of Bioethanol from Lignocellulosic Biomass: Bottle Necks and Recommendations. *Waste Biomass Valor* 10, 1693–1709 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0177-6>

Naron D.R., Collard F.X., Tyhoda L., Gorgens J.F. Characterization of lignins from different sources by appropriate analytical methods: introducing thermogravimetric analysis-thermal desorption-gas chromatography–mass spectroscopy. *Ind Crops Prod.* 101 (2017) 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.041>

Narron, R.H., Kim, H., Chang, H., Jameel, H., Park, S. Biomass pretreatments capable of enabling lignin valorization in a biorefinery process. *Current Opinion in Biotechnology*, 38, 39–46, (2016). <https://doi.org/doi:10.1016/j.copbio.2015.12.018>

NOVO, L. P.; GURGEL, L.V. A.; MARABEZI, K.; CURVELO, A. A. D. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. *Bioresour. Technol*, v. 102, p. 10040–10046, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.050>

PADILHA, C.E., DA COSTA NOGUEIRA, C., OLIVEIRA FILHO, M.A., DE SOUSA JÚNIOR, F.C., DE ASSIS, C.F., DE SANTANA SOUZA, D.F., DE OLIVEIRA, J.A., DOS SANTOS, E.S. Fractionation of green coconut fiber using sequential hydrothermal/alkaline pretreatments and Amberlite XAD-7HP resin. *J. Environ. Chem. Eng*, v.7,p.103474, 2019.

Padilla-Rascon, C., Carvalheiro, F., Duarte, L.C., Roseiro, L.B., Ruiz, E., Castro, E., 2022. An integrated olive stone biorefinery based on a two-step fractionation strategy. *Ind. Crops Prod.* 187 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115157>.

Paré, D., Manka, F., Barrette, J., Augustin, F., Beguin, J. Indicators of site sensitivity to the removal of forest harvest residues at the sub-continental scale: Mapping, comparisons, and challenges. *Ecological Indicators*, 125, 107516, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107516>

PASQUINI, D.; PIMENTA, M.T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Extraction of lignin from sugarcane bagasse and *Pinus taeda* wood chios using ethanol-water moistures and a carbon dioxide at high pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 36, n.1, p. 31-39, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.03.004>

Pausas, J. G., & Keeley, J. E. (2019). Postfire Dynamics and Flammability Experiments in Mediterranean *Pinus pinea* Plantations: Do Age and Season Matter. *Forest Ecology and Management*, 431, 196-205. <https://doi.org/10.1007/s11676-022-01503-3>

PELLERA F; GIDARAKOS E. Microwave pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v.5, p.352-365, 2017.

Rabelo, S.C., Nakasu, P.Y.S., Scopel, E., Araújo, M.F., Cardoso, L.H., Costa, A.C. Organosolv pretreatment for biorefineries: Current status, perspectives, and challenges. *Bioresource Technology*, Vol. 369, 128331, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128331>

Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., et al. (2014). Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. *Science*, 344(6185), 1246843. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>

Ratcliff, E. C., & Thorsen, C. J. (2018). Wood Quality and Productivity in *Pinus Radiata* D. Don: A Review of the State of Knowledge and Tools for its Application in Tree Breeding. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 48(1), 7. <https://doi.org/10.1186/s40490-018-0112-2>

REYES, P.; MENDONÇA, R. T.; AGUAYOI, M. G.; RODRÍGUEZ, J.; VEGA, B.; PEDRO FARDIM, P. Extraction and characterization of hemicelluloses from *Pinus radiata* and its feasibility for bioethanol production. **Revista Árvore**, v. 37, n. 1, p. 175-180, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000100018>

Rivas, S., Lopez, L., Vila, C., Parajo, J.C. Organosolv processing of vine shoots: fractionation and conversion of hemicellulosic sugars into platform chemicals by microwave irradiation. *Bioresour. Technol.* 342, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125967>.

Rodrigues, P.O., Barreto, E.S., Brandão, R.L. et al. On-site Produced Enzyme Cocktails for Saccharification and Ethanol Production from Sugarcane Bagasse Fractionated by Hydrothermal and Alkaline Pretreatments. *Waste Biomass Valor* 13, 95–106 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01499-7>

Romaní, A., Ruiz, H.A., Pereira, F.B., Domingues, L., Teixeira, J.A. Fractionation of *Eucalyptus globulus* Wood by Glycerol–Water Pretreatment: Optimization and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(40), 14342–14352, (2013). <https://doi.org/10.1021/ie402177f>

Romaní, A., Ruiz, H.A., Teixeira, J.A., Domingues, L. Valorization of *Eucalyptus* wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: An integrated and intensified approach. *Renewable Energy*, 95, 1–9, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.106>

Ruiz, H. A., Ruzene, D.S., Silva, D.P., da Silva, F.F.M., Vicente, A.A., Teixeira, J.A. Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164(5), 629–641, (2011). <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9163-9>

SAMBUSITI, C.; LICARI, A.; SOLHY, A.; ABOULKAS, A.; CACCIAGUERRA, T.; BARAKAT, A. One-Pot dry chemo-mechanical deconstruction for bioethanol production from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 181, p. 200-06, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.058>

Sammons, R.J., Harper, D.P., Labbé, N., Bozell, J.J., Elder, T., Rials, T.G. Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis. *BioResources*, 8(2), (2013). <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2752-2767>

Sannigrahi, P., Ragauskas, A. J., & Miller, S. J. (2010). Lignin Structural Modifications Resulting from Ethanol Organosolv Treatment of Loblolly Pine. *Energy & Fuels*, 24(1), 683–689. <https://doi.org/10.1021/ef900845t>

Santos, J.I., Martín-Sampedro, R., Fillat, Ú., Oliva, J. M., Negro, M. J., Ballesteros, M., Ibarra, D. Evaluating Lignin-Rich Residues from Biochemical Ethanol Production of Wheat Straw and Olive Tree Pruning by FTIR and 2D-NMR. *International Journal of Polymer Science*, 1–11, (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/314891>

Santos, M. J., Carvalho, P. E. R., & Oliveira, V. R. (2022). Environmental Impact Assessment of Pine Plantation Management in Brazil. *Forest Ecology and Management*, 509, 119333. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2021.119333>

SANTOS, R. V. **Pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar com glicerina bruta para obtenção de açúcares fermentescíveis**. 2018. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

Schmitz, E., Leontakianakou, S., Norlander, S., Karlsson, E.N., Adlercreutz, P. Lignocellulose degradation for the bioeconomy: The potential of enzyme synergies between xylanases, ferulic acid esterase and laccase for the production of arabinoxylo-oligosaccharides. *Bioresour. Technol.* 343, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126114>

Schneider, W.D.H., Dillon, A.J.P., Camassola, M. Lignin nanoparticles enter the scene: A promising versatile green tool for multiple applications. *Biotechnology Advances*, 47, 107685, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107685>.

SCHULTZ, E. L.; DE SOUZA, D. T.; DAMASO, M. C. T. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2014. <https://doi.org/10.1186/s40538-014-0007-z>

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN Jr., A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**. v. 29, p. 786-94, 1959. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

Serna-Loaiza, S., Adamcyk, J., Beisl, S. et al. Sequential Pretreatment of Wheat Straw: Liquid Hot Water Followed by Organosolv for the Production of Hemicellulosic Sugars, Lignin, and a Cellulose-Enriched Pulp. *Waste Biomass Valor* 13, 4771–4784 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01824-8>

SILVA, T. A. L. Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. 2017. **Dissertação (Mestrado)**. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis UFVJM/UFU, Uberlândia/MG.

Sims, R. E. H., Mabee, W., Saddler, J. N., & Taylor, M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101(6), 1570-1580. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.046>

Singh, S., Sinha, R., Kundu, S. Role of organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of mustard biomass for increased saccharification. *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2021). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01251-6>

Slak, J., Pomeroy, B., Kostyniuk, A., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132325. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132325>



SORATTO, D.N. et al. Effect of thermal treatment variables on the thermogravimetric properties of eucalypt wood. *Maderas, Cienc. tecnol.* [online]. 2020, vol.22, n.2, pp.241-250. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2020005000210>

Sun, C., Ren, H., Sun, F., Hu, Y., Liu, Q., Song, G., Abdulkhani, A., Loke Show, P. Glycerol organosolv pretreatment can unlock lignocellulosic biomass for production of fermentable sugars: Present situation and challenges. *Bioresour. Technol.* 344, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126264>

Sun, C., Song, G., Pan, Z., Tu, M., Kharaziha, M., Zhang, X., Show, P., Sun, F. Advances in organosolv modified components occurring during the organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 368, 128356, (2023) <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128356>

Sun, F.F., Wang, L., Hong, J., Ren, J., Du, F., Hu, J., Zhou, B. The impact of glycerol organosolv pretreatment on the chemistry and enzymatic hydrolyzability of wheat straw. *Bioresource Technology*, 187, 354–361, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.051>

Tang, S., Dong, Q., Fang, Z., Cong, W.J., Zhang, H. Microbial lipid production from rice straw hydrolysates and recycled pretreated glycerol. *Bioresour. Technol.* 312, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123580>

TAPPI - Technical Association of The Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T264 om-88: "preparation of wood for chemical analysis"**. Atlanta: Tappi Technology Park, v. 1, 1996

TAPPI - Technical Association of The Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T13m-54: "Acid-soluble lignin in wood and pulp"**. Atlanta: Tappi Technology Park, v. 1, 1999.

TAPPI - Technical Association of The Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T T211 om-02: "Ash in wood, pulp, paper and paperboard"**. Atlanta: Tappi Technology Park, v. 1, 2002

TAPPI - Technical Association of The Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T204 cm-97: "Solvent extractives of wood and pulp"**. Atlanta: Tappi Technology Park, v.1, 2007.

Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A. B., Ståhl, K. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 12(6), 563–576. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8>

Toscano, R. A., Cipolatti, E. P., & Ramos, L. P. (2020). Extraction of Essential Oils from Pinus Species: A Review. *Industrial Crops and Products*, 148, 112265. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112265>

Vaidya, A.A., Murton, K.D., Smith, D.A. et al. A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 5427–5442 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02373-9>

Vallejos, M.; Felissia, F.; Curvelo, A.; Zambon, M.D.; Ramos, L.; Area, M. Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from ethanol-water fractionation of bagasse. *Bioresources* 6, 1158-1171, (2011). <https://doi.org/10.15376/biores.6.2.1158-1171>

Vasconcelos, S.C.; Pinhel, L.F.C.; Madriaga, V.G.C.; Rossa, V.; Batinga, L.G.S.; Silva, D.S.A.; dos Santos, R.D.; Soares, A.V.H.; Urquieta-González, E.A.; Passos, F.B.; et al. Selective Synthesis of Levulinic Ester from Furfural Catalyzed by Hierarchical Zeolites. *Catalysts* 2022, 12, 783. <https://doi.org/10.3390/catal12070783>

Vega, J. M., Negro, M. J., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2004). Glycerol from biodiesel production: The new corn for the biorefinery sector. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 11(1), 51-70.

Vieira, L. M., Lima, W. P., & Pereira, B. F. (2020). Eucalyptus: Sustainable Management and Economic Perspectives. In B. F. Pereira & W. P. Lima (Eds.), *Eucalyptus: Management, Disease and Disorders* (pp. 67-82). Nova Science Publishers.

Wang, S., Ru, B., Lin, H., Sun, W., Luo, Z. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pinus wood. *Bioresour. Technol.* 182, 120–127, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>.

Xu, X., Wang, K., Zhou, Y., Lai, C., Zhang, D., Xia, C., Pugazhendhi, A. Comparison of organosolv pretreatment of masson pinus with different solvents in promoting delignification and enzymatic hydrolysis efficiency. *Fuel* 338, 127361, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.117>

Yang H., Yan R., Chen H et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781– 1788, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

Yu, Q., Zhuang, X., Yuan, Z., Wang, Q., Qi, W., Wang, W., Xu, H. Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose. *Bioresource Technology*, 101(13), 4895–4899, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.051>.

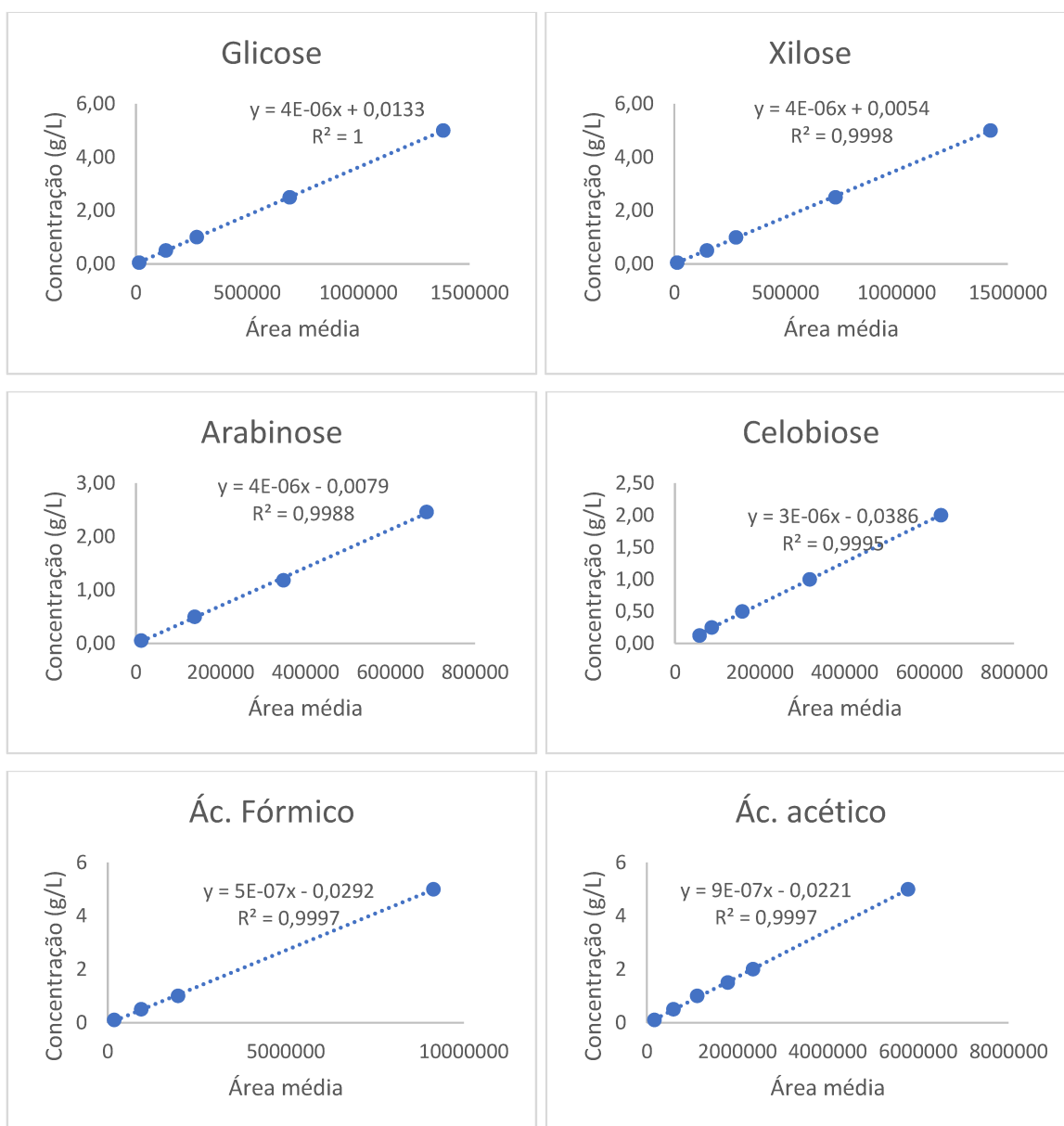
ZHANG, K.; PEI, Z.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresource Technol**, v. 199, p. 21-30, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.102>

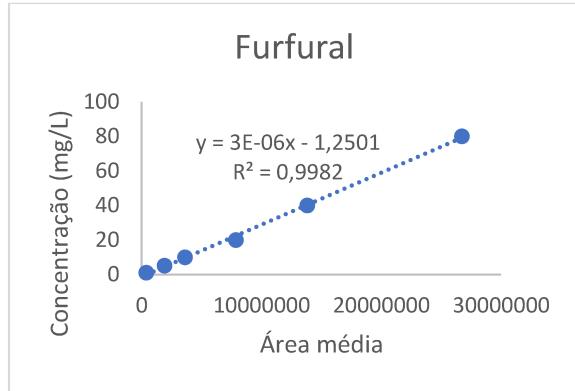
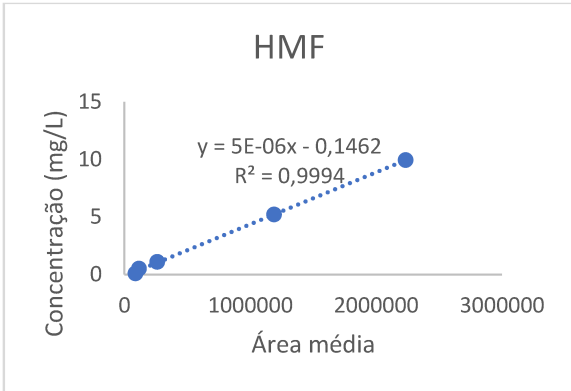
Zhang, L., Zhu, Y., & Wang, Y. (2017). Advances in the catalytic production and utilization of glycerol. *Catalysis Science & Technology*, 7(10), 2033-2052.

Zhao, X., Cheng, K., Liu, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(5), 815–827, (2009). <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1883-1>

## APÊNDICE A.

**Figura 1** - Curvas de calibração dos compostos padrões utilizados na caracterização das biomassas em HPLC.





Fonte: elaborado pela autora, 2024.

## APÊNDICE B.

**Tabela 1** - Picos obtidos em cromatografia gasosa (CGMS) do extrativo de Pinus durante caracterização da biomassa:

Pico	Tempo de retenção	Área	Concentração	Nome
1	2.908	237469	0.46	Acetaldehyde
2	3.060	12498272	24.08	Ethanol
3	3.100	650020	1.25	Ethanol
4	3.236	2813123	5.42	Ethanol
5	3.374	2101500	4.05	Cyclopentane, methyl-
6	3.579	24606253	47.41	Cyclohexane
7	3.618	314061	0.61	Cyclohexane
8	3.753	1366331	2.63	Cyclohexane
9	3.813	157946	0.30	2-Butanol, (R)-
10	3.881	79954	0.15	3-Buten-2-ol, 2-methyl-
11	4.089	1555823	3.00	1-Propanol, 2-methyl-
12	4.187	154478	0.30	Cyclopentane, ethyl-
13	4.466	427348	0.82	Ethane, 1,1-diethoxy-
14	5.664	1116005	2.15	1-Butanol, 3-methyl-
15	5.953	63621	0.12	1-Nonene, 4,6,8-trimethyl-
16	6.119	33315	0.06	Octane, 3-methyl-
17	6.610	63447	0.12	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-
18	6.752	561729	1.08	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-
19	7.295	73970	0.14	Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, trans-
20	7.533	56783	0.11	Benzene, 1,3-dimethyl-
21	7.607	199066	0.38	Nonane, 3-methyl-
22	7.773	175182	0.34	1-Tetradecyne
23	7.825	28708	0.06	1-Tetradecyne
24	7.898	240266	0.46	Cyclohexane, (2-methylpropyl)-
25	7.968	72840	0.14	Cyclopentane, 1,1'-ethylidenebis-
26	8.185	151362	0.29	1R-.alpha.-Pinene
27	8.268	61462	0.12	Octane, 4-ethyl-
28	8.380	62282	0.12	Hexane, 2,3,3-trimethyl-
29	8.440	158179	0.30	Nonane, 4-methyl-
30	8.505	177892	0.34	Nonane, 2-methyl-
31	8.766	242755	0.47	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-
32	9.295	72210	0.14	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-(1-methylethyl)-
33	9.477	148367	0.29	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-(1-methylethyl)-
34	9.575	83699	0.16	Cyclopentane, 1-methyl-3-(2-methylpropyl)-
35	9.691	935656	1.80	Decane
36	10.438	156632	0.30	Decane, 4-methyl-

**Tabela 2** - Picos obtidos em cromatografia gasosa (CGMS) dos líquidos resultantes da lavagem com acetona das biomassas pré-tratadas de Eucalipto e Pinus, respectivamente:

Pico	Tempo de retenção	Área	Concentração	Nome
1	13.308	24679727	1.55	Acetic acid, butyl ester
2	34.247	112884163	7.11	Glycerin
3	34.485	49445833	3.11	Glycerin
4	37.547	1397011586	88.00	Glycerin
5	38.063	2612874	0.16	1,2,3-Propanetriol, 1-acetate
6	45.157	953983	0.06	Phenol, 2,6-dimethoxy-

Pico	Tempo de retenção	Área	Concentração	Nome
1	13.325	44555489	2.75	Acetic acid, butyl ester
2	13.818	1612446	0.10	3-Penten-2-one, 4-methyl-
3	19.052	1353611	0.08	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-
4	33.958	55076875	3.39	Glycerin
5	34.590	128628498	7.93	Glycerin
6	37.694	1389018626	85.61	Glycerin
7	38.080	1217763	0.08	1,2,3-Propanetriol, monoacetate
8	44.946	958758	0.06	4-Hepten-3-one, 4-methyl-