

APROVEITAMENTO INTEGRAL DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E AGRO-INDUSTRIAIS.

Luiz Pereira Ramos

Bacharel e Licenciado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Mestre em Bioquímica pela Universidade Federal do Paraná e Doutor em Biologia pela University of Ottawa (Ottawa, ONT, Canadá); Professor Adjunto IV do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Pesquisador 2A do CNPq e Consultor em Projetos de Química e Tecnologia no Aproveitamento Racional de Recursos Renováveis

Centro de Pesquisa em Química Aplicada, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, Curitiba, PR, Brasil, CEP 81531-990

E-mail: lramos@quimica.ufpr.br; *Fone:* 41 361-3175; *Fax:* 41 361-3186

Introdução. Apesar de uma aparente estabilidade hoje verificada nos preços dos combustíveis fósseis, um contínuo e renovado esforço internacional tem prevalecido no sentido de desenvolver o uso de recursos renováveis (fitobiomassa) para a produção de combustíveis e insumos químicos (vide diagramas em anexo). Isso porque mesmo as previsões mais otimistas sobre o futuro das reservas energéticas não renováveis têm falhado e, historicamente, mudanças causadas pelos choques nos preços do barril de petróleo foram extremamente danosas para a economia de vários países. Além disso, o uso continuado de energia de derivados do petróleo vem causando sérios problemas ambientais, que afetam diretamente a saúde de uma grande parte da população do planeta (Kuhad and Singh, 1993; Foody e Foody, 1991).

Em resposta a esta situação, programas de fomento vêm sendo estabelecidos em vários países, visando a identificação de fontes renováveis e tecnologias alternativas que permitam uma relativa autonomia energética. Independentemente do grau de sucesso atingido por cada um desses programas, esta área de pesquisa vem crescentemente experimentando uma nova fase de desenvolvimento, motivado principalmente pelo despertar de uma maior consciência ecológica e ambiental em nossas atividades industriais.

O modelo brasileiro tem provado à comunidade mundial que o álcool combustível derivado da cana-de-açúcar é uma alternativa viável. Em 1988, perto de 30% da frota automotiva brasileira rodou com etanol hidratado (Laluce, 1991), enquanto que, atualmente, toda a frota brasileira roda em etanol hidratado (95-96%) ou com uma mistura de até 26% de etanol na gasolina (Foody e Foody, 1991; Zanin *et al.*, 2000). Mesmo assim, ainda persistem os problemas relacionados ao tratamento de resíduos gerados pelo processo produção de álcool combustível, cujo acúmulo tem causado danos irreparáveis aos ecossistemas.

A exemplo do Brasil, os Estados Unidos passaram a produzir anualmente cerca de 3 bilhões de litros de etanol, obtidos a partir da fermentação de amido de milho, e aproximadamente 7% de toda a gasolina vendida contém 10% desse álcool. No entanto, mesmo nos Estados Unidos, o

etanol recebe subsídios da ordem de US\$ 0,15/L (Foody and Foody, 1991). Sem esse custeio, o álcool produzido a partir de grãos ou de sacarose seria muito caro para competir com a gasolina

Analisada a longo prazo, a viabilidade econômica do etanol obtido da sacarose e do amido está condicionada à disponibilidade de matéria prima e ao problema da ocupação dos solos. Em 1988, aproximadamente 8% do total da área cultivada no Brasil foi dedicada à plantação de cana-de-açúcar (Laluce, 1991). De acordo com alguns autores (Foody e Foody, 1991), o uso de culturas anuais com finalidade energética (cereais e cana-de-açúcar) reduz a fertilidade do solo e sua disponibilidade para a produção de alimentos. Portanto, a expansão destas culturas tem sido motivo de grandes controvérsias, pois tal atividade pode tornar-se um problema sócio-econômico se não houver o concomitante estabelecimento de uma política agrícola apropriada. Além disso, se o atual mercado de etanol crescesse rapidamente, os excedentes agrícolas se esgotariam, acarretando uma pressão ascendente sobre os preços das matérias-primas. Portanto, muito há de ser feito para que o etanol derivado de cereais e/ou cana-de-açúcar, ou mesmo outras alternativas como o biodiesel derivado de óleos vegetais (Ramos, 1999), sejam, a curto prazo, reais substitutos dos combustíveis derivados do petróleo.

Graças à vasta biodiversidade encontrada em seu território, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas e agro-industriais cujo bioprocessamento seria de grande interesse econômico e social. Dentre estes exemplos figuram os resíduos derivados de atividades tais como as indústrias de papel e celulose (sepilho, maravalhas e cavacos desclassificados de eucalipto e pinus), serrarias (serragem), usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana) e, de um modo geral, unidades de produção agrícola geradoras de resíduos de culturas como a palha de cereais e de milho, sabugo de milho, cascas de arroz e de aveia, dentre outros. Como exemplo, a indústria brasileira do açúcar e do álcool produziu, em 1994, aproximadamente 9 milhões de toneladas de açúcar e 13 bilhões de litros de etanol a partir de 260 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, gerando entre 47 a 73 milhões de toneladas de bagaço de cana (Assis, 1994). Esse bagaço é em grande parte utilizado como combustível na geração de calor para as usinas. Entretanto, a viabilização de novas tecnologias de utilização da biomassa poderá desviar parte desse bagaço para a produção de materiais de maior valor econômico. Portanto, é importante fomentar a demonstração das vantagens existentes e encorajar o investimento no desenvolvimento de novas tecnologias para se obter ganho energético a partir de recursos renováveis, que são produzidos em grande quantidade no país.

A utilização dos diferentes componentes passíveis de serem obtidos a partir de materiais lignocelulósicos requer a separação seletiva dos mesmos. Isto implica na ruptura do complexo lignina-celulose-poliose e na remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação. Estes processos de separação podem ser térmicos, químicos, físicos, biológicos ou uma combinação desses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo. Pré-tratamentos que combinam métodos físicos e químicos têm sido apontados na literatura como os mais eficientes e, entre esses métodos, o uso de vapor saturado (pré-tratamento ou explosão a vapor) tem sido sugerido como um dos métodos mais promissores para implementação industrial (Focher *et al.*, 1988; Wood and Saddler, 1988; Ghosh and Singh, 1993; Ramos and Saddler, 1994b)

Detalhes do Pré-tratamento a Vapor. As propriedades estruturais da lignocelulose nativa podem ser justificadas pela associação íntima que existe entre os três componentes principais da

parede celular de plantas superiores, a celulose, a hemicelulose e a lignina. As estruturas microfibrilares de celulose encontram-se embebidas em uma matrix composta por hemicelulose e lignina, cuja função estrutural é de agir como barreira natural à degradação microbiana (Fan *et al.*, 1987).

O caráter altamente recalcitrante da lignocelulose nativa pode ser sensivelmente atenuado pela explosão a vapor. A modificação estrutural, observada na parede celular lignocelulósica em decorrência do pré-tratamento, resulta de uma hidrólise ácida parcial das hemiceluloses que podem então ser recuperadas em alto rendimento no extrato aquoso, deixando um resíduo celulósico fibroso do qual a lignina pode ser facilmente extraída com álcali, etanol ou solventes orgânicos (Focher *et al.*, 1988; Ramos *et al.*, 1992a, 1992b, 2000). Uma representação gráfica de um reator contínuo de explosão a vapor encontra-se apresentada na Figura 1, enquanto que a Figura 2 discrimina as etapas comumente utilizadas no processo desde a escolha apropriada da matéria-prima.

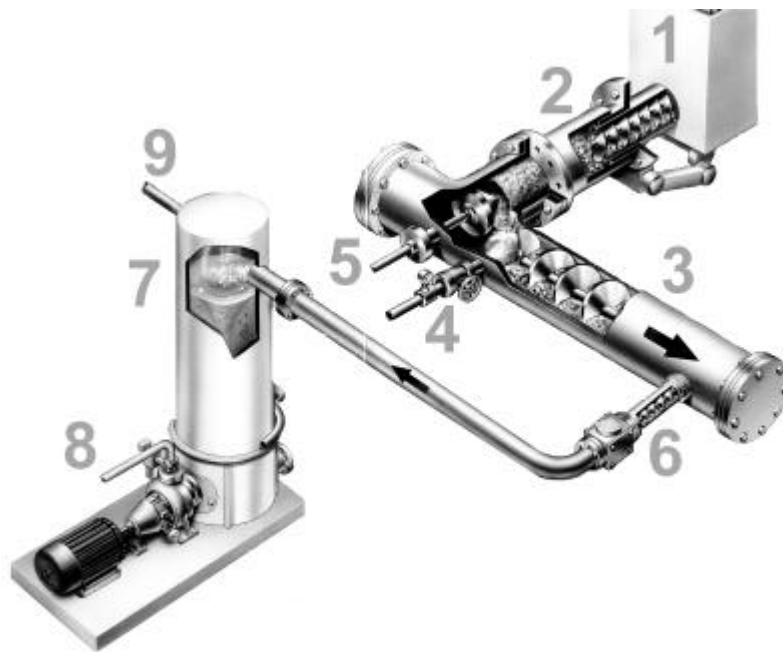
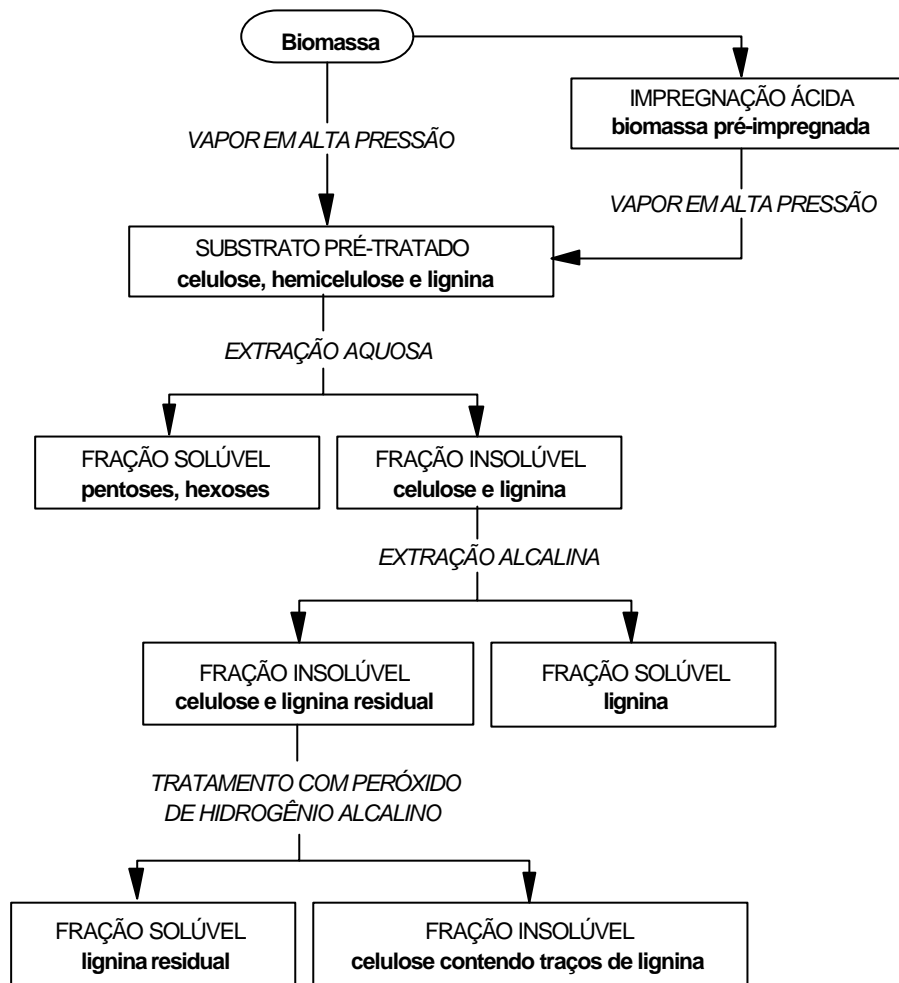


Figura 1. Representação esquemática do sistema de pré-tratamento por explosão a vapor em escala piloto (Recoupe, modelo RRT 150). (1) Alimentação. (2) Pistão reciprocante para condução da biomassa. (3) Reator contínuo. (4) Entrada do vapor. (5) Ajuste automático da compactação. (6) Válvula de descarga responsável pelo efeito da explosão (válvula de esfera). (7) Tanque de descarga. (8) Descarga do material pré-tratado (polpa). (9) Saída do vapor condensado.

O efeito da explosão a vapor sobre a organização estrutural da **celulose** aumenta consideravelmente sua área superficial e, por conseguinte, sua susceptibilidade à hidrólise ácida e/ou enzimática. Por esta razão, o método tem sido proposto para a conversão de fitobiomassa residual a etanol (vide abaixo) e outros produtos de fermentação, processo este de comercialização prevista para a virada do século. Alternativamente, esta tecnologia permite o reaproveitamento de resíduos

agrícolas variados para a composição de ração animal de alta digestibilidade, assim como para a obtenção de celulose de baixo grau de polimerização para síntese de derivados (e.g., acetato de



celulose e carboximetilcelulose) e de substratos apropriados para processos fermentativos, tais como a fermentação no estado sólido.

Figura 2. Estratégia de preparação de substratos e/ou hidrolisados lignocelulósicos pelo método da explosão a vapor.

Após o pré-tratamento a vapor, principalmente quando realizado em condições ácidas, os açúcares liberados na fração aquosa (**hexoses e pentoses**) podem ser fermentados a etanol, ácidos orgânicos, fitohormônios, pigmentos naturais (e.g., pigmentos carotenóides), edulcorantes alternativos (e.g., o xilitol, de propriedades edulcorantes não cariogênicas) e solventes, tais como a acetona e o butanol. Embora a fermentação de hexoses não ofereça maiores problemas, a fermentação de pentoses ainda constitui um desafio para a indústria, particularmente no que diz respeito à fermentação alcoólica. Isto se deve principalmente ao seu baixo rendimento em etanol, geralmente atribuído à co-produção de xilitol e ácido acético e à baixa tolerância dos microorganismos ao produto gerado (Parisi, 1989).

A **lignina**, obtida por extração alcalina a partir da explosão a vapor, pode fornecer uma série de compostos fenólicos de interesse comercial, como o siringaldeído e o p-hidroxibenzaldeído, assim como a vanilina (essência de baunilha), que é produzida por oxidação dos produtos de sua hidrólise alcalina (Mathias, 1993). De um modo geral, fenóis derivados da lignina podem ser convertidos à éteres de arila e usados como aditivos para gasolina, enquanto que solventes e ácidos orgânicos podem ser dela produzidos por craqueamento e dealquilação. De forma análoga, a lignina pode ser igualmente utilizada como matéria-prima para a produção de resinas fenólicas e poliuretanas. Dependendo da reatividade da lignina obtida pelo pré-tratamento, este material insolúvel pode ser transformado em um polímero orgânico etoxilado com boas propriedades em solução aquosa, abrindo assim uma nova perspectiva para a aplicação destes materiais como surfactantes aniônicos (Ferrarezi, 1996). Finalmente, a lignina pré-tratada a vapor tem aplicação como aditivo na produção de compensados para construção civil e pode ainda ser utilizada na produção de formulações de liberação controlada de pesticidas, como alternativa às formulações convencionais de agroquímicos (Cotterill *et al.*, 1996).

É interessante observar que a explosão a vapor também vem sendo estudada como método alternativo de polpação de madeiras duras (folhosas), de madeiras moles (coníferas) e de gramíneas, como o bagaço de cana. Usualmente, o material é impregnado com ácidos, bases ou solventes orgânicos, pré-tratado sob pressão à temperaturas entre 180-200°C conforme descrito na Figura 1 e refinado para a produção de polpa celulósica para papel. Heitner *et al.* (1993) compararam a polpação quimiomecânica convencional e com a explosão a vapor de faia e concluíram que o rendimento e a qualidade das polpas foram praticamente iguais em ambos os processos. Kokta e Ahmed (1992) compararam polpas de bagaço de cana derivadas destes mesmos processos e concluíram que a polpação por explosão produziu polpas com excelentes propriedades mecânicas e em altos rendimentos (81%). Em outro trabalho, Tomasec e Kokta (1991) demonstraram que as polpas obtidas por explosão apresentaram as melhores propriedades mecânicas com menor consumo de energia de refinamento. Os resultados indicaram que as temperaturas altas e a pressão usadas na polpação por explosão promoveram o amolecimento das fibras, o aumento da quantidade de celulose cristalina (celulose I) e uma melhor separação das fibras.

No que se refere à área de bioconversão, a maioria dos trabalhos realizados até então, e que utilizam este método como premissa para o fracionamento de fitobiomassa, consideram as condições ótimas de pré-tratamento como aquelas em que maiores rendimentos de sacarificação do material celulósico são obtidos (Saddler *et al.*, 1993; Ramos e Saddler, 1994b). Geralmente, os compostos de degradação presentes nos hidrolisados, que se comportam como inibidores das reações enzimáticas e dos processos fermentativos, são pouco estudados e muitas vezes deixam de ser extraídos do meio reacional por razões técnicas ou econômicas. Outro problema encontrado é que pequenas variações nas condições de pré-tratamento podem muitas vezes gerar substratos inadequados a processos biotecnológicos, fatores estes que poderiam ser evitados mediante um protocolo de otimização. A caracterização química das frações obtidas e a identificação dos compostos formados pode servir para a escolha adequada dos métodos de extração de inibidores ou até mesmo para a obtenção de substratos onde as concentrações desses compostos não sejam limitantes.

De um modo geral, apesar de já ter sido extensivamente estudado para vários modelos de fitobiomassa (Focher *et al.*, 1988; Saddler *et al.*, 1993), existe ainda uma carência quanto à comprovação da viabilidade econômica do pré-tratamento por explosão a vapor. Alguns dos

aspectos mais importantes que ainda persistem são: (a) o elevado custo e baixa atividade específica das enzimas necessárias à sacarificação da celulose, ainda indispensáveis para acelerar a produção de açúcares fermentescíveis a partir do substrato; (b) a perspectiva de aumento do custo da fonte renovável, motivada pelo eventual aumento da demanda e pelos problemas associados ao transporte destes materiais, geralmente bastante volumosos; (c) a ainda inexistência de um modelo biológico que permita a fermentação simultânea e em alto rendimento dos açúcares gerados pela sacarificação química e/ou enzimática da biomassa (pentoses, hexoses e oligossacarídeos); e, finalmente, (d) a falta de legislação no setor, particularmente no que se refere à questão ambiental. Apesar deste cenário pouco animador, existe atualmente um certo otimismo frente à perspectiva de que recursos renováveis venham gradativamente a substituir o petróleo como fonte de insumos químicos para vários setores da indústria.

Hidrólise Enzimática da Celulose. Uma das maiores dificuldades na implantação do processo de bioconversão de biomassa residual reside no alto custo das enzimas necessárias à sacarificação da celulose em açúcares fermentescíveis (Nguyen e Saddler, 1991). Estudos preliminares têm sido realizados em diversos laboratórios, visando o estabelecimento de uma metodologia que permita a reciclagem de enzimas celulásicas. Geralmente, melhores resultados são obtidos durante a hidrólise de substratos deslignificados, via técnicas de readsorção sobre o substrato (Ramos *et al.*, 1993; Ramos and Saddler, 1994a).

À guisa de esclarecimento, o complexo celulásico secretado por fungos filamentosos é formado por três componentes enzimáticos majoritários, as endoglucanases, as celobiohidrolases (exoglucanases) e as β -glucosidases (Fan *et al.*, 1987). As endoglucanases atuam randomicamente ao longo da molécula de celulose, gerando um decréscimo significativo de seu grau de polimerização. Por sua vez, as celobiohidrolases, cuja ação catalítica é capaz de hidrolisar preparações celulósicas microcristalinas, atuam nas regiões terminais das moléculas de celulose, promovendo a sua despolimerização gradativa através da remoção de unidades de celobiose terminais. Finalmente, as β -glucosidases hidrolizam celobiose a glucose, reduzindo assim o seu efeito inibidor sobre as endo- e exoglucanases (celulases). Estas três classes de enzimas, individualmente, acarretam alterações bastante diferenciadas na estrutura supramolecular da celulose mas, por apresentarem propriedades complementares, descrevem um alto grau de sinergismo (ou ação cooperativa) durante a hidrólise ou sacarificação da celulose (Wood, 1989).

Face à complexidade orientada tanto à natureza recalcitrante do substrato quanto à natureza do complexo enzimático responsável pela sua biodegradação, pode-se facilmente perceber que a hidrólise enzimática da celulose não é um processo bioquimicamente simples. Vários dos fatores que têm sido relacionados como limitantes à hidrólise enzimática da celulose e podem ser grosseiramente divididos em dois grandes grupos: aqueles associados à mudanças na estrutura do substrato e aqueles relativos ao comportamento das enzimas durante o processo hidrolítico. Os fatores associados ao substrato dizem respeito ao aumento gradativo da resistência da celulose à ação enzimática, particularmente decorrente do ataque preferencial das enzimas à regiões mais acessíveis da estrutura supramolecular da celulose. Porém, descrever tal processo com base nas propriedades estruturais da celulose tem se mostrado uma tarefa complexa. Assim, são citados como relevantes os efeitos da ação hidrolítica sobre a porosidade e área superficial disponível do substrato (efeitos macroscópicos ou topográficos) e sobre o grau de polimerização e cristalinidade da celulose (efeitos moleculares) (Stone *et al.*, 1969; Grethlein, 1985). Os primeiro definem com maior precisão o

conceito de “acessibilidade” das enzimas ao substrato e têm relação direta com fenômenos associados à difusibilidade das enzimas (transferência de massa) durante o processo hidrolítico, enquanto que os últimos dizem respeito à “reatividade” da celulose e têm relação às suas características moleculares e organização estrutural. Finalmente, é importante ressaltar que muitos dos substratos celulósicos, comumente utilizados em processos bioquímicos, são heterogêneos e podem acarretar, em função da presença de quantidades variadas de hemicelulose e lignina, efeitos adicionais sobre a ação das enzimas.

Quanto ao comportamento das enzimas durante o processo hidrolítico, devem ser ressaltados alguns fatores importantes que, de forma complementar aos descritos acima, justificam a diminuição da eficiência do processo hidrolítico pela progressiva perda de atividade catalítica: (a) a inibição retroativa das celulases, devida ao acúmulo do produto final de hidrólise no meio de reação (glucose e celobiose); (b) a inativação ou desnaturação das enzimas pelo efeito prolongado da temperatura e agitação; e (c) a adsorção inespecífica e/ou não produtiva de um ou mais componentes enzimáticos sobre complexos lignina-carboidrato (hemicelulose e lignina) (Ooshima *et al.*, 1990; Ramos and Saddler, 1994a). Quanto maior a consistência do meio de reação, maior a influência e complementação sinérgica dos fatores descritos acima.

Diante desta complexidade, vale a pena refletir um pouco sobre a importância dos fatores acima descritos sobre a aplicabilidade de enzimas celulásicas em processos industriais. Assim, se o objetivo é o de gerar o biopolimento seletivo da superfície de fibras têxteis (Cavaco-Paulo, 1997), a ação enzimática deve ser direcionada apenas à remoção das imperfeições superficiais das fibras, geradas por processos como abrasão, delaminação ou fibrilação. Em compensação, no caso da reciclagem de fibras celulósicas para a confecção de papel, a ação enzimática deve resultar em efeito contrário (ou seja, gerar fibrilação) para reduzir o gasto energético durante a etapa de refino (Nazhad *et al.*, 1995). Obviamente, tal efeito não pode ser facilmente obtido com a mesma preparação enzimática utilizada para o biopolimento e esforços vêm sendo dirigidos, particularmente em engenharia genética, para a obtenção de preparações celulásicas que atendam as exigências de cada uma destas aplicações (otimização da razão endo-exo, eliminação de atividades enzimáticas contaminantes, termoestabilidade e redução do raio hidrodinâmico da enzima). Vale ressaltar que o comprometimento das propriedades mecânicas das fibras não é desejada, em hipótese alguma, em nenhum dos casos apresentados neste parágrafo, razão pela qual é comum a aplicação de baixas cargas enzimáticas (1 a 2 mg/g) e tempos de incubação relativamente curtos (1 a 2 horas). Por outro lado, se o objetivo central do processo é o de sacarificar a celulose em sua totalidade, como no aproveitamento máximo da cana-de-açúcar (incluindo o bagaço) para produção de etanol, o complexo enzimático a ser utilizado deverá ser o mais eficiente e completo possível, e tempos de incubação relativamente longos (e muitas vezes proibitivos) deverão ser considerados.

Considerações Finais. A pressão política e social dirigida à redução da carga poluente de nossas atividades industriais é uma realidade mundial. Praticamente todos os países ditos desenvolvidos ou em desenvolvimento estão procurando adaptar-se a esta nova realidade, modificando os seus processos de forma a reciclar ao máximo todo e qualquer rejeito produzido em suas estações de processamento. Neste contexto, materiais celulósicos constituem uma parcela significativa do lixo urbano e agro-industrial, razão pela qual a utilização destes rejeitos tem sido encarada com muita seriedade pelos órgãos ambientalistas.

A explosão a vapor é uma metodologia versátil que tem se demonstrado atraente à economia brasileira, particularmente em função da intensa política agro-industrial que já se encontra instalada. Por este motivo, parte de nossas atividades de pesquisa têm sido orientadas à otimização desta técnica ao aproveitamento de fitobiomassa residual, através de estratégias simples e relativamente fáceis de serem transferidas ao setor produtivo. Além da investigação de novas técnicas de recuperação, reutilização e caracterização de recursos renováveis com alto potencial energético, outros projetos de grande impacto têm sido conduzidos em nossos laboratórios, tais como (a) a investigação do potencial de novas tecnologias associadas à indústria de papel e celulose (e.g., tecnologias enzimáticas), procurando demonstrar eventuais viabilidades econômicas e identificar as etapas que requeiram desenvolvimento tecnológico para que atinjam este fim; (b) a otimização do processo de fragmentação (pirólise) da lignina para a produção de combustíveis e outros materiais de interesse comercial e investigação da potencialidade da lignina pirolisada como precursora de insumos químicos de alto valor agregado, através de técnicas de hidrotratamento; (c) a caracterização do processo de produção de ésteres etílicos a partir de óleos vegetais (biodiesel), visando a comprovação de sua viabilidade econômica e potencialidade para o escalonamento industrial (projeto piloto); (d) o desenvolvimento e caracterização do processo de extração de óleos essenciais a partir de espécies exóticas; e (e) o desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas para a caracterização de processos como os acima descritos.

Agradecimentos. O autor agradece ao CNPq, PADCT-II, TWAS e UFPR/Funpar por sucessivos financiamentos à pesquisa e à colaboração de Danyella Perissotto e dos Profs. Drs. Flávio Teixeira da Silva e Alvaro Luiz Mathias na elaboração e revisão deste artigo.

Referências Bibliográficas

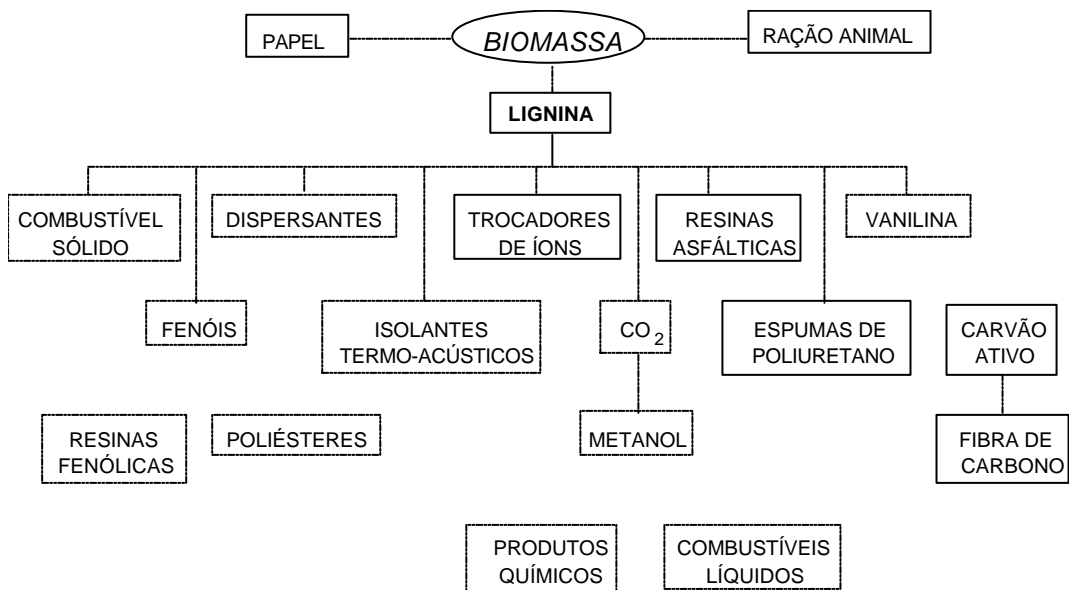
1. Assis, P. E. P. (1994) *Stab.*, 13, 10-12
2. Cavaco-Paulo, A. (1997) In: *Proceedings of the Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and Other Wood Components*, Ramos, L. P., ed., Sepia, Curitiba, pp. 404-412
3. Cotterill, J. V., R. M. Wilkins and F. T. Silva (1996) *J. Control. Rel.*, 40, 133-142
4. Fan, L.T.; M.M. Gharpuray; Y.-H. Lee (1987) *Cellulose hydrolysis*, Springer-Verlag, New York, 5-120
5. Ferrarezi, J.D. (1996) *Adsorção de Cu(II) em lignina alcalina de trigo modificada quimicamente*. Tese, Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Brasil. 111 p.
6. Focher, B.; Marzetti, A.; Crescenzi, V. (1988) *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications*, Gordon and Breach, Reading, UK. 413 p.
7. Foody, B. E.; Foody, K. J. (1991) *Energy Biomass Wastes*, 14, 1225-1243
8. Ghosh, P.; Singh, A. (1993) *Adv. Appl. Microbiol.* 39: 295-333
9. Grethlein, H. E. (1985) *Bio/Technology*, 3, 155-160
10. Heitner, C., Argyropoulos, D. S., Miles, K. B., Karnis, A.; Kerr, R. B. (1993) *J. Pulp Paper Sci.*, 19, J58-J70

11. Kokta, B. V. (1990) *Drevársky Výskum*, 127, 23-39
 12. Kuhad, R.C.; Singh, A. (1993) *Critical Reviews in Biotechnology*, 13, 151-172
 13. Laluce, C. (1991) *Crit. Rev. Biotechnol.*, 11, 149-161
 14. Mathias, A. L. (1993) *Produção de Vanilina a partir de Lenhina (Lignina): Estudo Cinético e do Processo*. Tese, Doutorado, Universidade do Porto, Porto, Portugal. 327p
 15. Nazhad, M.M.; Ramos, L.P.; Paszner, L.; Saddler, J.N. (1995) *Enzyme Microb. Technol.*, 17, 68-74
 16. Nguyen, Q. A.; Saddler, J. N. (1991) *Biores. Technol.*, 35, 275-282
 17. Ooshima, H.; Burns, D. S.; Converse, A. O. (1990) *Biotechnol. Bioeng.*, 36, 446-452
 18. Parisi, F. (1989) *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 38, 53-87
 19. Ramos, L. P. (1999) In: *Anais do Congresso Brasileiro de Soja*, Londrina, PR, 17 a 21 de maio, p. 233-236
 20. Ramos, L.P.; Breuil, C.; Saddler, J.N. (1992a) *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 34/35, 37-48
 21. Ramos, L.P.; Breuil, C.; Kushner, D.N.; Saddler, J.N. (1992b) *Holzforschung*, 46, 149-154
 22. Ramos, L. P.; Breuil, C.; Saddler, J. N. (1993) *Enzyme Microb. Technol.*, 15, 19-25
 23. Ramos, L. P.; Carpes, S. T.; Silva, F. T.; Ganter, J. L. M. S. (2000) *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **43** (no prelo)
 24. Ramos, L. P.; Saddler, J. N. (1994a) *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 45/46, 193-207
 25. Ramos, L.P.; Saddler, J.N. (1994b) *ACS Symposium Series*, 566, 325-341
 26. Saddler, J. N., Ramos, L. P.; Breuil, C. (1993) In: *Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Wastes* (Ed. Saddler, J.N.), pp. 73-92, C. A. B. International, London, UK.
 27. Stone, J.; Scallan, A.; Donefer, E.; Ahlgren, E. (1969) *Adv. Chem. Ser.*, 95, 219-241
 28. Tomasec, M.; Kokta, B. V. (1991) *Tappi J.* 119-125
 29. Wood, T. M. (1989) In: *Enzyme Systems for Lignocellulose Degradation*, Coughlan, M.P., Ed., London, Elsevier, p. 17-35
 30. Wood, T. M.; Saddler, J. N. (1988) Increasing the availability of cellulose in biomass materials. *Meth. Enzymol.*, 160, 3-11
- Zanin, G. M.; Santana, C. C.; Bom, E. P. S.; Giordano, R. C. L.; Moraes, F. F.; Andrietta, S. R.; Carvalho Neto, C. C.; Macedo, I. C.; Lahr Filho, D.; Ramos, L. P.; Fontana, J. D. Brazilian Bioethanol Program. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 84-86, 1147-1161

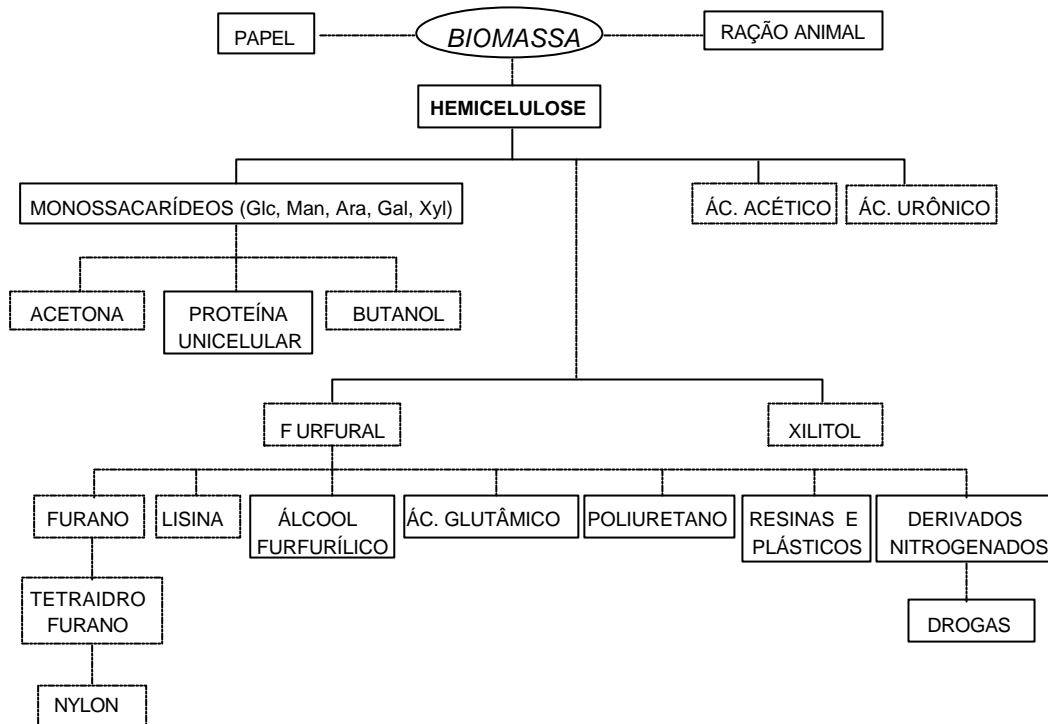
**DIAGRAMAS QUE DETERMINAM AS DIFERENTES OPORTUNIDADES
RELATIVAS À PRODUÇÃO DE MATERIAIS E INSUMOS QUÍMICOS A PARTIR
DE FITOBIOMASSA RESIDUAL**



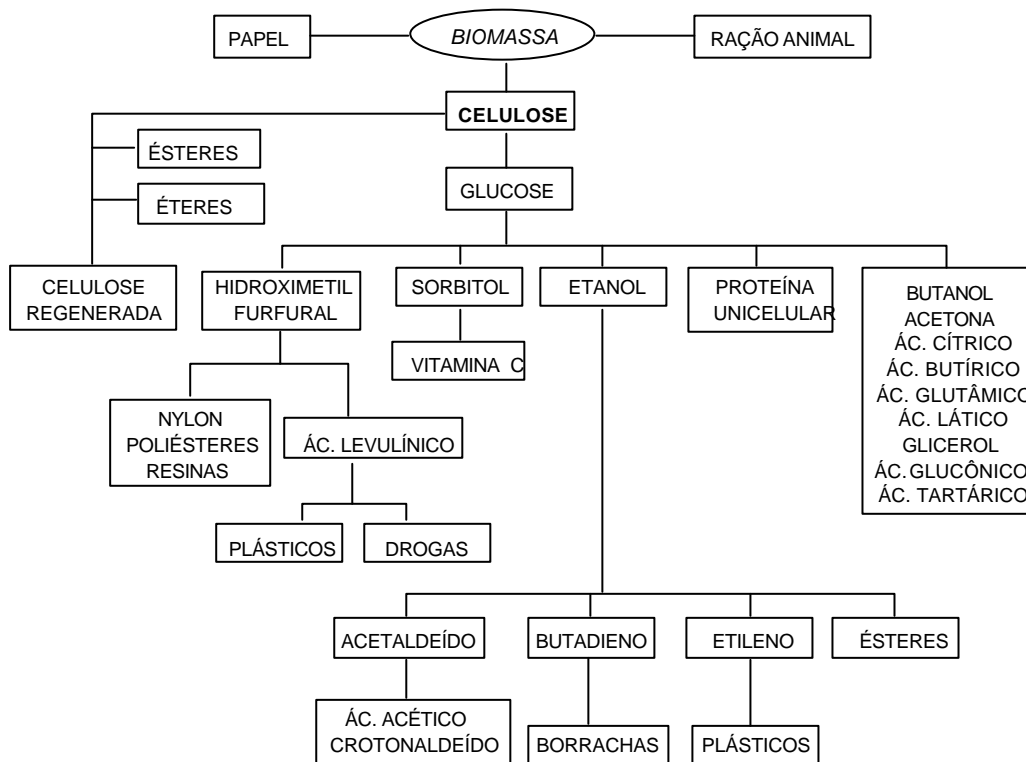
Luiz P. Ramos, Ph.D. - CEPESQ/UFPR
RRSI, SMA/FIESP, Agosto de 2000



31.



Luiz P. Ramos, Ph.D. - CEPESQ/UFPR
RRSI, SMA/FIESP, Agosto de 2000



Luiz P. Ramos, Ph.D. - CEPESQ/UFPR
RRSI, SMA/FIESP, Agosto de 2000