

Componentes essenciais de uma biorrefinaria à base de madeira

Essential components of a wood-based biorefinery

Autores/Authors*: Shijie Liu
Thomas E. Amidon

Palavras-chave: ácido acético, biorrefinaria, etanol, extração, fermentação, fracionamento, energia vegetal, água quente, hidrólise, polpa kraft, separação por membrana, madeira

RESUMO

Este artigo aborda elementos de biorrefinaria à base de madeira de fibra curta, conforme proposto no SUNY ESF (College of Environmental Science and Forestry – Universidade de Ciência Ambiental e Silvicultura): extração com água quente, hidrólise, separação, polpação e fermentação. Além dos extrativos, hemiceluloses são o componente principal mais facilmente separável da biomassa lenhosa, constituindo, assim, a parte principal dos extratos da madeira obtidos nos extratos com água quente. A xilana é a principal molécula polimérica em hemiceluloses de madeira de fibra curta. A xilana é um polímero feito de unidades de β -xilopirranose, unidas através de ligações (1 \rightarrow 4)-glicosídicas, em que arabinose, grupos acetila e ácidos urônicos também estão presentes como cadeias laterais. A hidrólise de hemiceluloses ou xilana produz açúcares de 5 carbonos (principalmente xilose), açúcares de 6 carbonos (principalmente glicose) e ácido acético. Breves discussões também são apresentadas para polpação e queima de cavacos de madeira residuais, hidrólise de extratos da madeira, separação de hidrolisados em produtos químicos de *commodities*, fermentação de açúcares e qualidades da polpa. Está em curso uma discussão no Estado de New York, no sentido de montar a primeira biorrefinaria à base de madeira, começando com uma fábrica de celulose ou usina geradora de energia elétrica à base de

Keywords: *acetic acid, biorefinery, ethanol, extraction, fermentation, fractionation, green power, hot-water, hydrolysis, Kraft pulp, membrane separation, wood*

ABSTRACTS

This paper discusses elements of the hardwood-based biorefinery as proposed at SUNY ESF (College of Environmental Science and Forestry): hot-water extraction, hydrolysis. Separation, pulping, and fermentation. Besides the extractives, hemicelluloses are the most easily separable main component of woody biomass and thus form the bulk of the wood extracts obtained in the hot-water extracts. Xylan is the main polymeric molecule in hardwood hemicelluloses. Xylan is a polymer made of β -xylopyranose units linked through (1 \rightarrow 4)-glycosidic bonds, where arabinose, acetyl groups, and uronic acids are also present as lateral chains. Hydrolysis of hemicelluloses or xylan produces 5-carbon sugars (mainly xylose), 6-carbon sugars (mainly glucose), and acetic acid. Brief discussions are also presented for pulping and burning of residual wood chips, hydrolysis of wood extracts, separation of hydrolyzates into commodity chemicals, fermentation of sugars, and pulp qualities. Discussion is underway in New York State to erecting the first wood-based biorefinery starting with an existing pulp mill or wood burning electric power plant. Experience learned from the unique multi-site simplistic biorefinery can be applied to erect purpose built more

*Referências dos Autores: / *Authors' references:*

* Faculty of Paper and Bioprocess Engineering - SUNY College of Environmental Science and Forestry – 1 Forestry Drive, Syracuse, NY 13210
Email: sliu@esf.edu (Shijie Liu) and teamidon@esf.edu (Thomas E. Amidon).

queima de madeira, já existentes. A experiência adquirida de várias fontes para biorrefinaria simplificada poderá ser aplicada para a montagem, no futuro, de biorrefinarias mais abrangentes, construídas com propósito definido. A Biorrefinaria é um meio “catch and release” (“captação e liberação”) de usar carbono, que é benéfico ao meio ambiente e à economia.

RECURSOS ENERGÉTICOS

Combustíveis fósseis passaram a ser a energia dominante e fonte de produtos químicos para o gênero humano desde a revolução industrial. Todavia, só há uma quantidade finita de energia fóssil disponível na Terra. Ao mesmo tempo em que as reservas mundiais de óleo cru, se bem-administradas, poderiam levar-nos até o próximo século, a estabilidade da oferta de óleo tem embaraçado a economia mundial. Klass [1] estimou que o óleo cru do mundo possa durar até 2027, com base apenas na reserva convencional comprovada na década de 1990. A sua estimativa mais otimista é que o óleo poderia durar até 2100, com base no atual crescimento do consumo de energia e outras fontes potenciais de óleo, tais como novas descobertas e xistos petrolíferos. Do ponto de vista dos produtores de óleo, o óleo poderia durar até meados do próximo século [2]. De qualquer modo, temos de buscar alternativas ao petróleo, uma vez que o período de tempo para o petróleo completar a recarga ou a reposição natural é da ordem de 200 milhões de anos [3], também indicado na Tabela 1. Os 200 milhões de anos de rotação é um período longo demais, e a quantidade de reservas possíveis é desprezível, comparado com a duração da recarga, de um ponto de vista que considera o uso humano. Deste modo, os recursos de petróleo, ou de energia fóssil em geral, são considerados não-renováveis. A consciência da sociedade dos impactos ambientais, bem como problemas de estabilidade e sustentabilidade de oferta de energia, tornaram urgente o desenvolvimento e a implementação da energia bioquímica. Tanto a segurança da energia doméstica, quanto as economias rurais, se beneficiam de uma base econômica

comprehensive biorefineries in the future. The Biorefinery is a “catch and release” way of using carbon that is beneficial to the environment and the economy.

ENERGY RESOURCES

Fossil fuels have become the dominant energy and chemical source for mankind since the industrial revolution. However, there is only a finite amount of fossil energy available on Earth. While the world crude oil reserves could take us into the next century if well managed, the stability of oil supply has been hindering the world economy. Klass [1] estimated that world crude can last until 2027 if based solely on the 1990's proven conventional reserve. His most optimistic estimate is that the oil could last until 2100 based on the current growth in energy consumption and other potential oil sources such as new discoveries and oil sands. From the oil producers' view, oil could last until the middle of next century [2]. In any case, we have to look for alternatives to petroleum since the time scale for petroleum to complete the recharge or natural replenishment is in the order of 200 million years [3], shown also in Table 1. The 200 million years rotation is far too long and the amount of possible reserves is negligible compared to the recharge duration from a human use standpoint. Thus, the petroleum or fossil energy resources in general are deemed nonrenewable. Societal awareness of environmental impacts as well as problems in stability and sustainability of energy supply has made the development and implementation of bio-based chemical / energy urgent. Domestic energy security and rural economies both benefit from a plant derived chemical/energy economic base.

Biomass has been an important energy source for mankind since the beginning of civilization. Lignocellulosic biomass is the most abundant organic

Tabela 1. Tempos de reciclagem (ou renováveis) para estoques de provisão de produtos químicos
Table 1. Recycle (or renewable) times for chemical feedstocks

Produto Químico / Chemical	Tempo de reciclagem / Recycle time
algas / algae	1 mês / 1 month
colheitas agrícolas / agricultural crops	3 meses - 1 ano / 3 month - 1 year
gramíneas / grasses	1 ano / 1 year
arbustos / shrubs	1 - 5 anos / 1 - 5 years
árvores / trees	5 - 80 anos / 5 - 80 years
óleo, gás e carvão / oil, gas and coal	200 ano milhões de anos / 200 million years

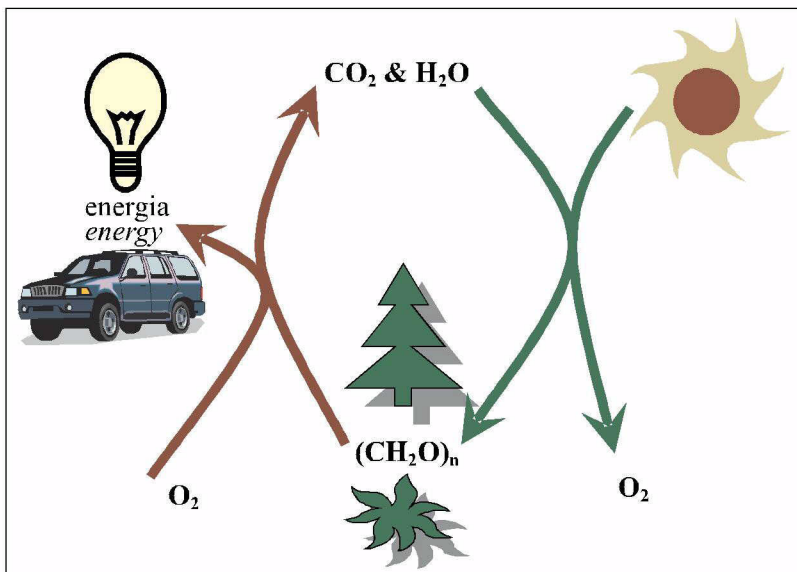


Figura 1. "Catch and release" ("Captação e liberação"): a fotossíntese – ciclo de consumo através do qual CO_2 é extraído da atmosfera e da água, principalmente do solo, e é gerado O_2 , enquanto se produz biomassa com energia da luz solar. Em seguida, pode-se reagir sobre a biomassa com O_2 , para produzir CO_2 e H_2O . Este processo cíclico não produz CO_2 ou H_2O netos.

Figure 1. "Catch and release": the photosynthesis – consumption cycle by which CO_2 is drawn from atmosphere and water, mostly from soil, and O_2 is generated while producing biomass with energy from sunlight. Then the biomass can be reacted with O_2 to produce CO_2 and H_2O . This cyclic process produces no net CO_2 or H_2O

química/energética derivada de plantas.

A biomassa tem sido uma fonte de energia importante para o gênero humano desde o começo da civilização. A biomassa lignocelulósica é a fonte orgânica mais abundante da terra, com uma produção anual na biosfera de cerca de 170 bilhões de toneladas métricas [1]. Retirar a energia química da biomassa e reivindicar a posição historicamente importante para a biomassa em termos de energia e transporte é imperativo para a sustentabilidade da economia mundial. Florestas cobrem cerca de 9,5% da superfície terrestre, mas respondem por 89,3% da biomassa estável total e 73 bilhões de toneladas métricas por ano ou 42,9% da produção total anual de biomassa. Um segundo lugar distante da lista é ocupado por savana e gramíneas, que respondem por 11% da

source on earth, with an annual production in the biosphere of about 170 billion metric tons [1]. Taping into the chemical energy of biomass and reclaiming the historically important position for biomass in energy and transportation is imperative to the sustainability of world economy. Forests cover about 9.5% of the Earth's surface, but account for 89.3% of the total standing biomass and 73 billion metric tons per year or 42.9% of the total annual biomass production. The distant second on the list is Savanna and grasses which account for 11% of total biomass production. When measured in energy terms, the amount synthesized by the forest alone is equivalent to about three times the world's total non-renewable energy

Tabela 2. Consumo Mundial de Energia, Quatrilhões de BTUs / ano [4]

Table 2. World Energy Consumption, Quadrillion Btu / year [4]

Ano Year	Óleo Oil	Gás Natural Natural Gas	Carvão Coal	Nuclear Nuclear	Renováveis Renewables	Total Não-renováveis Total Non-renewables
1970	97.819	36.125	59.703	0.901	12.169	194.549
1975	117.152	42.915	63.739	3.847	15.099	227.652
1980	131.008	53.965	71.258	7.576	21.091	263.806
1985	123.114	63.587	83.874	15.299	24.408	285.874
1990	136.031	74.965	90.468	20.312	26.440	321.775
1995	142.590	80.954	89.047	23.211	30.210	335.801
2000	155.572	91.039	94.787	25.515	32.333	366.913
2002	159.436	94.726	98.325	26.856	31.942	379.343
2010	192.782	115.142	125.544	30.188	39.788	463.656
2015	210.311	132.202	136.813	31.656	42.385	510.982
2020	226.108	146.374	147.208	32.913	45.194	552.603
2025	242.726	161.781	156.636	34.137	48.924	595.279

Tabela 3. Consumo de Energia dos EUA, Quatrilhões de BTUs / ano [4]							
<i>Table 3. US Energy Consumption, Quadrillion Btu / year [4]</i>							
Ano	Óleo	Gás Natural	Carvão	Nuclear	Energia hídrica	Renováveis Excluída energia Hídrica	Total Não-renováveis
<i>Year</i>	<i>Petroleum</i>	<i>Natural Gas</i>	<i>Coal</i>	<i>Nuclear</i>	<i>Hydropower</i>	<i>Renewables other than Hydropower</i>	<i>Total non-renewables</i>
1980	34.202	20.394	15.388	2.739	2.900	2.594	72.723
1985	30.922	17.834	17.465	4.076	2.970	3.063	70.297
1990	33.553	19.730	19.177	6.104	3.046	3.086	78.564
1995	34.553	22.784	20.150	7.075	3.205	3.464	84.563
2000	38.404	23.916	22.645	7.862	2.811	3.347	92.827
2004	40.130	22.991	22.528	8.232	2.725	3.391	93.881
2010	43.140	24.043	25.085	8.442	3.027	4.054	100.711
2015	45.685	26.666	25.662	8.659	3.029	4.397	106.672
2020	48.143	27.704	27.646	9.089	3.038	4.965	112.582
2025	50.573	27.779	30.889	9.089	3.038	5.570	118.330
2030	53.578	27.657	34.487	9.088	3.038	5.985	124.810

produção total de biomassa. Medida em termos de energia, a quantidade sintetizada somente pela floresta é equivalente a aproximadamente três vezes o consumo mundial total de energia não-renovável de 379.343 quatrilhões de BTUs em 2002 [4] (conforme indicado na Tabela 2). São necessários pesquisa e desenvolvimento para impulsionar a eficiência de conversão de energia da biomassa florestal em energia industrial e residencial e exigências químicas para commodities. Os argumentos de alguns ambientalistas têm contribuído para a confusão sobre a questão de a biomassa ser de fato uma fonte de energia. É um fato que a planta sintetiza produtos químicos a partir da energia solar, conforme indicado na metade direita da Figura 1. A energia química armazenada pela biomassa pode ser convertida em energia e produtos químicos que o gênero humano pode utilizar, o que está ilustrado na metade esquerda da Figura 1. As plantas crescem naturalmente, “mesmo sem a interrupção humana”. Colheitas de energia específicas ou administradas: a biomassa agroflorestal e/ou agrícola pode aumentar adicionalmente a disponibilidade de biomassa – vide, por exemplo, [6, 7].

O material florestal renovável é neutro em termos de carbono, isto é, a utilização de material florestal não criará um desequilíbrio de carbono durante o ciclo vital da floresta, que é um limite de tempo prolongado de 5 ~ 80 anos, conforme indicado na Tabela 1. “Catch and Release” é a chave para a utilização da biomassa. Dióxido de carbono é extraído da atmosfera para as plantas crescerem, enquanto a plantação, a administração, a conversão da biomassa em bioprodutos, a utilização e a decomposição de bioprodutos, irão, todas elas,

consumption of 379.343 Quadrillion Btu in 2002 [4] (as shown in Table 2). Research and development is required to boost the energy conversion efficiency from forest biomass to industrial and residential energy and commodity chemical requirements. Arguments of some environmentalists have contributed to the confusion about whether biomass is indeed an energy source. It is factual that the plant synthesizes chemicals from solar energy, as shown on the right half of Figure 1. The chemical energy stored by the biomass can be converted to energy and chemicals mankind can utilize, which is illustrated on the left half of Figure 1. Plants grow naturally “even without human interruption”. Dedicated or managed energy crops: agriforest and/or agriculture biomass can further increase the biomass availability, see, eg. [6, 7].

Renewable forest material is carbon neutral, i.e. utilizing forest material will not create a carbon imbalance over the life cycle of the forest, which is an extended 5 ~ 80 years time frame as shown in Table 1. “Catch and Release” is the key in biomass utilization. Carbon dioxide is drawn from the atmosphere for plants to grow, while plantation, management, conversion of biomass to bio-products, utilization and decomposition of bio-products will all produce carbon dioxide. In an optimal balanced operation, carbon dioxide is simply being recycled during the life span of the plant growth and bio-products, as illustrated

Tabela 4. Composição química (% em peso, com base em massa de madeira seca) de várias espécies de madeira, compilado de [9] e [10]

Espécies	Nome comum	Total de Extrativos (CH ₂ C ₁₂ , seguido de C ₂ H ₅ OH)	Lignina	Celulose	Glucomanana (incl. galactose e acetila em madeira de fibra longa)	Glucuronoxilana (incl. arabinose em madeira de fibra longa e acetila em madeira de fibra curta)	Outros Polissacarídeos	Constituintes Residuais
Madeiras de fibra longa								
<i>Abies balsamea</i>	Abeto balsâmico	2,7	29,1	38,8	17,4	8,4	2,7	0,9
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Douglásia	5,3	29,3	38,8	17,5	5,4	3,4	0,0
<i>Tsuga canadensis</i>	Cicuta oriental	3,4	30,5	37,7	18,5	6,5	2,9	0,5
<i>Juniperus communis</i>	Junípero vulgar	3,2	32,1	33,0	16,4	10,7	3,2	1,4
<i>Pinus radiata</i>	Pinheiro Monterey	1,8	27,2	37,4	20,4	8,5	4,3	0,4
<i>Pinus sylvestris</i>	Pinheiro vulgar	3,5	27,7	40,0	16,0	8,9	3,6	0,3
<i>Picea abies</i>	Abeto vermelho	1,7	27,4	41,7	16,3	8,6	3,4	0,9
<i>Picea glauca</i>	Abeto branco	2,1	27,5	39,5	17,2	10,4	3,0	0,3
<i>Larix sibirica</i>	Lariço siberiano	1,8	26,8	41,4	14,1	6,8	8,7	0,4
Madeiras de fibra curta								
<i>Acer rubrum</i>	Bordo vermelho	3,2	25,4	42,0	3,1	22,1	3,7	0,5
<i>Acer saccharum</i>	Bordo-doce	2,5	25,2	40,7	3,7	23,6	3,5	0,8
<i>Populus tremuloides</i>	Álamo tremedor	3,8	18,1	49,4	3,6	23,0	1,7	0,4
<i>Fagus sylvatica</i>	Faia vulgar	1,2	24,8	39,4	1,3	27,8	4,2	1,3
<i>Betula pendula</i>	Bétula silvestre	3,2	22,0	41,0	2,3	27,5	2,6	1,4
<i>Betula papyrifera</i>	Bétula papiífera	2,6	21,4	39,4	1,4	29,7	3,4	2,1
<i>Alnus incana</i>	Amieiro branco	4,6	24,8	38,3	2,8	25,8	2,3	1,4
<i>Eucalyptus camald.</i>	Eucalipto	2,8	31,3	45,0	3,1	14,1	2,0	1,7
<i>Eucalyptus globulus</i>	Eucalipto	1,3	21,9	51,3	1,4	19,9	3,9	0,3
<i>Gmelina arborea</i>	Gmelina (Yemane)	4,6	26,1	47,3	3,2	15,4	2,5	0,9
<i>Acadia mollissima</i>	Acácia negra	1,8	20,8	42,9	2,6	28,2	2,8	0,9
<i>Ochroma lagopus</i>	Pau-de-balsa	2,0	21,5	47,7	3,0	21,7	2,9	1,2

produzir dióxido de carbono. Numa operação equilibrada ideal, o dióxido de carbono está sendo simplesmente reciclado durante a extensão de vida do crescimento da planta e bioprodutos, conforme ilustrado na Figura 1 [8]. O efeito final é que a energia solar - ou os raios do sol - é convertida em energia que está sendo utilizada por seres humanos.

As fontes de energia não-renovável com que estamos contando predominantemente hoje em dia não estão disponíveis por um longo espaço de tempo futuro, coerentemente com os seus ciclos geológicos de produção (milhões de anos). É necessário que consideremos a ampliação do uso de biomassa vegetal, particularmente o material florestal disponível em abundância, como uma fonte de energia para desenvolver a produção e usar ciclos que sejam sustentáveis. Um conceito para converter biomassa vegetal em energia e produtos químicos é a Biorrefinaria. A biomassa vegetal pode ser separada num grande número de compostos. A Tabela 4 indica a composição química de várias espécies de madeira. A utilização da mistura heterogênea interligada é a chave para a futura oferta de produtos químicos e energia. Uma representação esquemática da biorrefinaria à base de água está ilustrada na Figura 2, por meio da qual cavacos de madeira podem ser substituídos por biomassa lenhosa ou vegetal. A

in Figure 1 [8]. The net effect is that the solar energy or the sun's rays is converted to energy that is being utilized by humans.

The nonrenewable energy sources we are predominantly relying on today are not available for a long term future consistent with their geologic production cycles (millions of years). It is necessary for us to consider expanding the use of plant biomass, in particular the abundantly available forest material, as an energy source to develop production and use cycles that are sustainable. A concept for converting plant biomass to energy and chemicals is the Biorefinery. Plant biomass can be separated into a large number of compounds. Table 4 shows the chemical composition of various wood species. Utilization of the heterogeneous bonded-together mixture is the key for the future supply of chemicals and energy. A schematic of the water-based biorefinery is illustrated in Figure 2, whereby woodchips can be replaced by woody or plant biomass. Utilizing renewable carbon eliminates an additional

Table 4. Chemical composition (%wt based on dry wood mass) of various wood species, compiled from [9] and [10]

Species	Common name	Total Extractives (C ₆ H ₁₂ O ₆ followed by C ₂ H ₅ OH)	Lignin	Cellulose	Glucmannan (incl. galactose and acetyl in softwood)	Glucuronoxylan (incl. arabinose in softwood and acetyl in hardwood)	Other Polysaccharides	Residual constituents
Softwoods								
Abies balsamea	Balsam fir	2.7	29.1	38.8	17.4	8.4	2.7	0.9
Pseudotsuga menziesii	Douglas fir	5.3	29.3	38.8	17.5	5.4	3.4	0.0
Tsuga canadensis	Eastern hemlock	3.4	30.5	37.7	18.5	6.5	2.9	0.5
Juniperus communis	Common juniper	3.2	32.1	33.0	16.4	10.7	3.2	1.4
Pinus radiata	Monterey pine	1.8	27.2	37.4	20.4	8.5	4.3	0.4
Pinus sylvestris	Scots pine	3.5	27.7	40.0	16.0	8.9	3.6	0.3
Picea abies	Norway spruce	1.7	27.4	41.7	16.3	8.6	3.4	0.9
Picea glauca	White spruce	2.1	27.5	39.5	17.2	10.4	3.0	0.3
Larix sibirica	Siberian larch	1.8	26.8	41.4	14.1	6.8	8.7	0.4
Hardwoods								
Acer rubrum	Red maple	3.2	25.4	42.0	3.1	22.1	3.7	0.5
Acer saccharum	Sugar maple	2.5	25.2	40.7	3.7	23.6	3.5	0.8
Populus tremuloides	Trembling Aspen	3.8	18.1	49.4	3.6	23.0	1.7	0.4
Fagus sylvatica	Common beech	1.2	24.8	39.4	1.3	27.8	4.2	1.3
Betula pendula	Silver birch	3.2	22.0	41.0	2.3	27.5	2.6	1.4
Betula papyrifera	Paper birch	2.6	21.4	39.4	1.4	29.7	3.4	2.1
Alnus incana	Gray alder	4.6	24.8	38.3	2.8	25.8	2.3	1.4
Eucalyptus camaldulensis	River red gum	2.8	31.3	45.0	3.1	14.1	2.0	1.7
Eucalyptus globulus	Blue gum	1.3	21.9	51.3	1.4	19.9	3.9	0.3
Gmelina arborea	Yemane	4.6	26.1	47.3	3.2	15.4	2.5	0.9
Acacia mollissima	Black wattle	1.8	20.8	42.9	2.6	28.2	2.8	0.9
Ochroma lagopus	Balsa	2.0	21.5	47.7	3.0	21.7	2.9	1.2

utilização de carbono renovável elimina uma carga adicional de dióxido de carbono de origem fóssil para o meio ambiente e reduz a mudança climática global, induzida por gases de efeito estufa (GHG). Portanto, florestas administradas têm um potencial significativo para reduzir as emissões de gases de efeito estufa mediante a conversão do material florestal em combustíveis líquidos, eletricidade e outros produtos que atualmente provêm de carbono não-renovável.

BIORREFINARIA ESF: TECNOLOGIA À BASE DE ÁGUA

Além da utilização direta como material de construção, hoje em dia a madeira se destina principalmente à produção de papel e à geração de energia mediante queima/combustão. Grandes volumes de madeira, da ordem de 1000 toneladas métricas por dia, ou mais, são consumidos em muitas unidades industriais. Numa fábrica de celulose, aparas de madeira residual, provenientes de serrarias vizinhas e/ou cavacos de madeira redonda, são desagregados química ou mecanicamente em fibras. Numa fábrica de pasta química (kraft), uma solução cáustica aquosa (NaOH) e de sulfeto (Na₂S), referida como licor branco, é usada para cozinhar os cavacos de madeira. A lignina e uma grande fração de hemiceluloses são dissolvidas na fase aquosa, definida como

fossil-derived carbon dioxide burden to the environment and reduces the GHG driven global climate change. Therefore, managed forests have significant potential to reduce greenhouse gas emissions by conversion of the forest material into liquid fuels, electricity and other products now being derived from nonrenewable carbon.

ESF BIOREFINERY: WATER-BASED TECHNOLOGY

Besides direct utilization as a building material, major uses of wood today are to make paper and generate energy by burning / combustion. Large volumes of wood, in the order of 1000 metric tons per day or more, are consumed at many industrial sites. In a pulp mill, residual wood shavings from nearby lumber mills and / or wood chips from round wood are either chemically or mechanically disintegrated into fibers. In a chemical pulp (Kraft) mill, aqueous caustic (NaOH) and sulfide (Na₂S) solution, referred to as white liquor, is used to cook the wood chips. Lignin and a large fraction of hemicelluloses are dissolved in

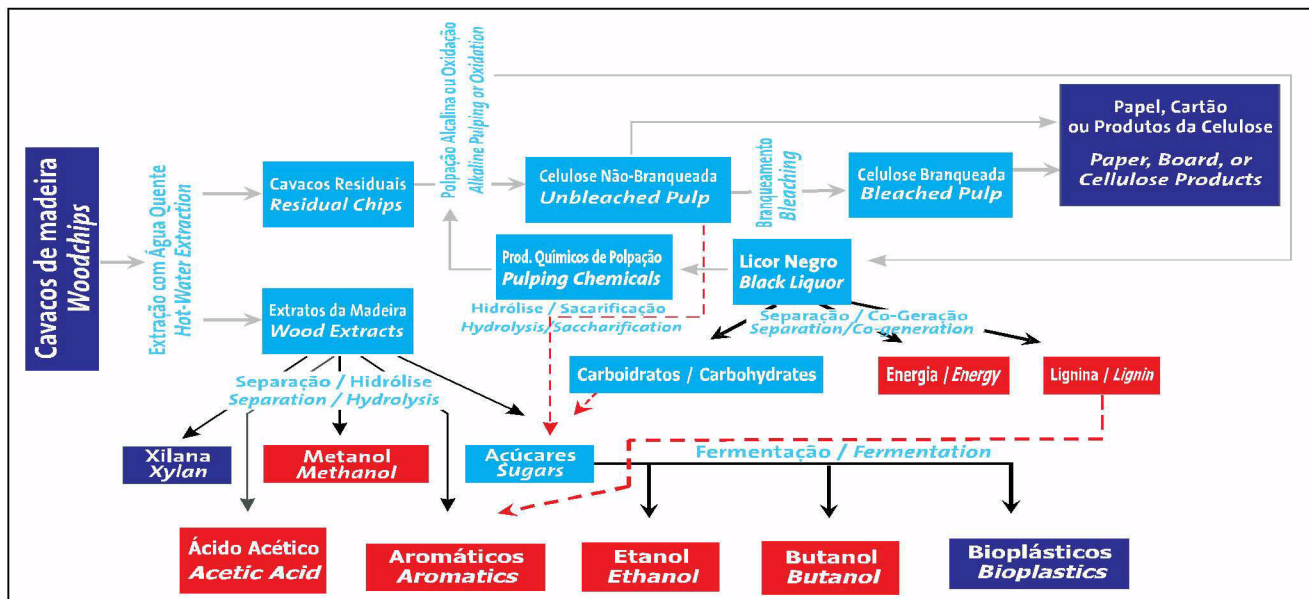


Figura 2. Distribuição dos principais componentes da madeira após a extração com água quente para cavacos de madeira de álamo. Os dados foram obtidos de Tschirner et al. (2006) [15]

Figure 2. Distribution of main wood components after hot-water extraction for aspen woodchips. The data is taken from Tschirner et al. (2006) [15]

licor negro. Em seguida, o licor negro é queimado para gerar energia e recuperar a soda cáustica e o sulfeto. Numa medida significativa, uma fábrica de celulose já é uma biorrefinaria, por meio da qual energia e fibras celulósicas são produzidas a partir da madeira e distribuídas a consumidores. Portanto, uma ampliação do modelo de uma fábrica de celulose é um ponto de partida fácil de ser considerado para o desenvolvimento da próxima geração de biorrefinarias.

Numa instalação CHP (Calor e Energia Combinados), madeira, ou biomassa lenhosa, é queimada ou submetida a combustão para gerar energia térmica (vapor) e força (eletricidade). Tanto o vapor como a eletricidade são fornecidos a outras instalações industriais. Tal como uma fábrica de polpa kraft, a planta CHP é também uma biorrefinaria simplificada. Com uma grande capacidade de manipulação de biomassa lenhosa já estabelecida, uma ampliação do modelo CHP é também um ponto de partida fácil de ser considerado para o desenvolvimento da próxima geração de biorrefinarias.

A xilana ou a pentosana, isto é, polímeros de açúcar de 5 carbonos, principalmente a xilana, é o componente dominante na fração de hemicelulose de biomassa lenhosa de madeira de fibra curta, tipicamente 20 ~ 35 % da massa de madeira seca. Este é um recurso renovável atualmente subutilizado, de potencial utilidade para biocombustíveis, produtos químicos e materiais poliméricos [8, 11, 12], conforme ilustrado na Figura 2. A xilana é um polímero feito de unidades de β -xilopiranosose, unidos através de ligações (1 \rightarrow 4)-glicosídicas, em que a arabinose, grupos acetila e ácidos urônicos estão presentes na forma de cadeias laterais. Os três monômeros principais

the aqueous phase, referred to as black liquor. The black liquor is then burned to generate energy and recover caustic and sulfide. To a significant extent, a pulp mill is already a biorefinery whereby energy and cellulosic fibers are produced from wood and transported out to consumers. Therefore, extension of the pulp mill model is an easy to envision starting point for the development of the next generation of biorefineries.

In a CHP (Combined Heat and Power) facility, wood or woody biomass is burned or combusted to generate thermal energy (steam) and power (electricity). Both steam and electricity are delivered to other industrial installations. Like a Kraft pulp mill, the CHP plant is also a simplistic biorefinery. With already established large woody biomass handling capacity, extension of the CHP model is also an easy to envision starting point for the development of the next generation of biorefineries.

Xylan, or pentosan (i.e. 5-carbon sugar polymers, mainly Xylan), is the dominant component in the hemicellulose fraction of hardwood woody biomass, typically 20 ~ 35 % of the dry wood mass. This is a currently underutilized renewable resource of potential utility for bio-based fuels, chemicals and polymeric materials [8, 11, 12] as illustrated in Figure 2. Xylan is a polymer made of β -xylopyranose units linked through (1 \rightarrow 4)-glycosidic bonds, where arabinose, acetyl groups, and

da xilana são xilose, arabinose e ácido acético. A xilana é o componente mais facilmente separável na biomassa lenhosa entre os três principais componentes da madeira de fibra curta: celulose (glucana), hemicelulose (xilana) e lignina. A lignina apresenta o poder calorífico mais alto, e a celulose (glucana), o valor atual mais alto para commodities (na forma de fibras). Portanto, a extração de xilana para um uso alternativo de maior valor é um ponto de partida potencial atraente para a primeira implementação de um processo de biorrefinaria mais sofisticado. Defendida por SUNY ESF, a ampliação de uma fábrica de pasta kraft e/ou planta CHP, a conversão de xilana em etanol comercial e plástico biodegradável tornou-se o componente-líder do esforço direcionado à implantação de uma biorrefinaria em New York. A extração com água quente anteriormente à polpação química ou queima de cavacos de madeira possibilita a utilização potencialmente rentável e a comercialização dos extratos da madeira e poderá aumentar a vantagem do nicho de mercado de polpas produzidas (fábrica de pasta kraft) ou melhorar a economia da energia elétrica de base vegetal produzida (planta CHP).

Hoje em dia, o processo de polpação kraft é o processo de polpação química dominante. Sob condições alcalinas, os poderes caloríficos líquidos dos carboidratos são reduzidos, devido ao consumo de álcali para neutralizar os grupos acetila. O poder calorífico recuperável na forma de energia também é reduzido pela quantidade necessária para converter hidróxidos em óxidos durante a combustão. Hemiceluloses degradadas e celulose no licor negro apresentam um poder calorífico de 13,5 MJ/kg, o que corresponde a cerca de metade do da lignina, de 25 MJ/kg [13]. Devido ao álcali consumido na degradação de carboidratos, é necessária mais soda cáustica para manter o nível de alcalinidade necessário durante a polpação kraft, ainda que os carboidratos degradados contribuam com menos energia química final para o processo de recuperação do que a sua massa sugere. Portanto, a remoção de hemiceluloses antes da polpação mantém a promessa de aumentar a eficiência energética de uma fábrica de pasta kraft.

Há cinco novos componentes principais na Biorrefinaria ESF [8, 11]: 1) extração com água quente; 2) hidrólise dos extratos de água quente; 3) separação de xilana, açúcares e ácido acético; 4) fermentação de açúcares para etanol ou bioplástico; 5a) polpação dos cavacos de madeira submetidos à extração com água quente, seguida de branqueamento e fabricação de papel ou 5b) queima dos cavacos de madeira residuais, submetidos à extração com água quente, bem como dos materiais orgânicos, para uso da planta CHP. Estes componentes estão projetados de tal forma, que o processo pode ser prontamente adaptado a operações industriais existentes.

uronic acids are also present as lateral chains. The three major monomers of Xylan are xylose, arabinose and acetic acid. Xylan is the most easily separable component in woody biomass among three major components of hardwood wood: cellulose (glucan), hemicellulose (xylan), and lignin. Lignin has the highest heating value, and cellulose (Glucan) is of the highest current commodity value (as fibers). Therefore, extraction of Xylan for an alternative higher value use is an attractive potential starting point for first implementation of a more sophisticated biorefinery process. Championed through SUNY ESF, expansion of a Kraft pulp mill and/or CHP plant, converting Xylan into commercial ethanol and biodegradable plastics has become the leading component of the biorefinery effort in New York. Hot-water extraction prior to chemical pulping or burning of woodchips makes for potentially profitable utilization and commercialization of the wood extracts and may improve the niche market advantage of pulps produced (Kraft pulp mill) or the economics of the green electrical power produced (CHP plant).

The Kraft pulping process is the dominant chemical pulping process today. Under alkaline conditions, the net heating values of the carbohydrates are reduced due to the consumption of alkali to neutralize the acetyl groups. The recoverable heating value as energy is also reduced by the amount required to convert hydroxides to oxides during combustion. Degraded hemicelluloses and cellulose in the black liquor has a heating value of 13.5 MJ/kg, which is about half of that of lignin at 25 MJ/kg [13]. Due to the alkali consuming degradation of carbohydrates it requires more caustic to maintain the required alkalinity level during Kraft pulping, even though the degraded carbohydrates contribute less net chemical energy to the recovery process than their mass implies. Therefore, removing hemicelluloses before pulping holds promise to improve the energy efficiency of a Kraft pulp mill.

There are five main new components to the ESF Biorefinery [8, 11]: 1). hot-water extraction; 2) Hydrolysis of hot-water extracts; 3). separation of xylan, sugars and acetic acid; 4). fermentation of sugars to ethanol or bioplastics; 5a). pulping of hot-water extracted woodchips followed by bleaching and papermaking; or 5b). burning of the hot-water extracted residual wood chips and organics for CHP use. These components are designed such that the process can be readily adapted into existing industrial operations.

EXTRAÇÃO COM ÁGUA QUENTE E HIDRÓLISE

A biomassa lenhosa se compõe de quatro componentes principais: extrativos, hemicelulose, lignina e celulose. A celulose proporciona a estrutura e a resistência, enquanto a hemicelulose e a lignina proporcionam ligação à estrutura. Os extrativos são compostos extraíveis na biomassa lenhosa, que podem ser prontamente dissolvidos com solventes orgânicos ou água à temperatura ambiente e condições atmosféricas. Além disso, há compostos inorgânicos presentes na biomassa lenhosa. Há mais de 70 elementos metálicos, elementos terrosos e compostos inorgânicos encontrados na biomassa lenhosa, sendo o potássio e o cálcio os elementos principais da biomassa lenhosa, seguidos pelo magnésio e fósforo [14]. Na madeira de fibra curta, por exemplo, o cálcio contribui com 0,08 ~ 0,2% da massa seca em forma de madeira do tronco e com 0,85 ~ 3,05% da massa de casca do tronco. O magnésio contribui com 0,02 ~ 0,04% da massa seca dos troncos de madeira de fibra curta e com 0,07 ~ 0,11% da massa seca de casca de troncos de madeira de fibra curta. A Tabela 5 indica os componentes principais nos extrativos e nas frações de hemicelulose da madeira. Esses componentes são os primeiros que podem ser extraídos da madeira. A extração dos carboidratos prontamente hidrolisáveis com água quente, na ausência de ácidos minerais ou bases adicionados, é desejável para facilitar a utilização e a recuperação dos componentes dos hidrolisados. Quando os poderes caloríficos dos cavacos residuais tiverem de ser recuperados após a extração, não há redução do valor

HOT-WATER EXTRACTION AND HYDROLYSIS

Woody biomass is composed of four main components: extractives, hemicellulose, lignin and cellulose. Cellulose provides the structure and strength, while hemicellulose and lignin provide bonding to the structure. Extractives are extractable compounds in the woody biomass that can be readily dissolved with organic solvents or water under room temperature and atmospheric condition. In addition, there are inorganic compounds present in the woody biomass. There are over 70 metal, earth elements and inorganic compounds found in woody biomass, with Potassium and Calcium being the major elements in woody biomass, followed by Magnesium and Phosphorus [14]. In hardwood, for example, Calcium contributes to 0.08 ~ 0.2% of dry stemwood mass and 0.85 ~ 3.05% stem bark mass. Magnesium contributes to 0.02 ~ 0.04% of dry hardwood stem mass and 0.07 ~ 0.11% dry hardwood stem bark mass. Table 5 shows the major components in the extractives and hemicellulose fractions of wood. These components are the first ones that can be extracted from wood. Extraction of the readily hydrolysable carbohydrates with hot water in the absence of added mineral acids or bases is desirable for facilitating the utilization and the recovery of the

Tabela 5. Componentes principais da hemicelulose e extrativos (compilado de [10] e [14])

Tipo	Distribuição, % em peso		
	Madeiras de fibra longa	Madeiras de fibra curta	
Hemicelulose	25 ~ 30	25 ~ 35	
Galactoglicomanana (1:1:3)	$\begin{array}{ccccccc} G & - & M & - & M & - & M & - & G & - & M & - & M & - & M & \rightarrow \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ Ga & & Ac & & & & Ac & & & & Ga & & & & & \end{array}$	5 ~ 8	0
(Galacto)glicomanana (0.1:1:4)		10 ~ 15	0
Glicomanana (1:2-1:1)	$G - M - M - G - M \rightarrow$	0	2 ~ 5
Arabinoglucuronoxilana	$X \left[\begin{array}{c} -X \\ \\ Gu \end{array} \right]_2 - X - X - [X]_5 \rightarrow$ <p style="text-align: center; margin-left: 100px;"> A</p>	7 ~ 10	Vestígio
Glucuronoxilana	$\left[\begin{array}{c} X - \\ \\ Ac \end{array} \right]_7 X - X - X \rightarrow$ <p style="text-align: center; margin-left: 100px;"> Gu</p>	Vestígio	15 ~ 30
Extrativos		5 ~ 8	2 ~ 4
Alifáticos e alicíclicos:	terpenos; terpenóides; ésteres; ácidos graxos; álcoois; ...		
Fenólicos:	fenóis; estilbenos; lignanas; isoflavonas; ...		
Carboidratos:	arabinose; galactose; glicose, xilose; rafinose; amido; material péctico		
Inorgânicos:	Ca, K, Mg, Na, Fe, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , ...		
Outros:	ciclitóis; tropolones; aminoácidos, proteínas, alcalóides, ...		
Cinza		0,2 ~ 0,5	0,2 ~ 0,8

Onde G representa unidade de glicose, Ga representa unidade de galactose, M representa unidade de manose; X representa unidade de xilose, A representa unidade de arabinose; Ac representa grupo acetila e Gu representa ácido 4-O-metilglucurônico.

Table 5. Major components of hemicellulose and extractives (compiled from [10] and [14])

Type	Distribution, wt%		
	Softwoods	Hardwoods	
Hemicellulose	25 ~ 30	25 ~ 35	
Galactoglucomannan (1:1:3)	$G-M-M-M-G-M-M-M \rightarrow$ Ga Ac Ac Ga	5 ~ 8	0
(Galacto)glucomannan (0.1:1:4)		10 ~ 15	0
Glucomannan (1:2-1:1)	$G-M-M-G-M \rightarrow$	0	2 ~ 5
Arabinoglucuronoxylan	$X \left[\begin{array}{c} -X \\ \\ Gu \end{array} \right]_2 -X-X-[X]_5 \rightarrow$ A	7 ~ 10	Trace
Glucuronoxylan	$\left[\begin{array}{c} X- \\ \\ Ac \end{array} \right]_7 X-X-X \rightarrow$ Gu	Trace	15 ~ 30
Extractives		5 ~ 8	2 ~ 4
Aliphatic and alicyclic:	terpenes; terpenoids; esters; fatty acids; alcohols; ...		
Phenolics:	phenols; stilbenes; lignans; isoflavones; ...		
Carbohydrates:	arabinose; galactose; glucose, xylose; raffinose; starch; pectic material		
Inorganics:	Ca, K, Mg, Na, Fe, SO_4^{2-} , Cl^- , ...		
Others:	cyclitols; tropolones; amino acids, protein, alkaloids, ...		
Ash		0.2 ~ 0.5	0.2 ~ 0.8

Where G stands for glucose unit, Ga stands for galactose unit, M stands for mannose unit; X stands for xylose unit, A stands for arabinose unit; Ac stands for acetyl group, and Gu stands for 4-O-methyl-glucuronic acid.

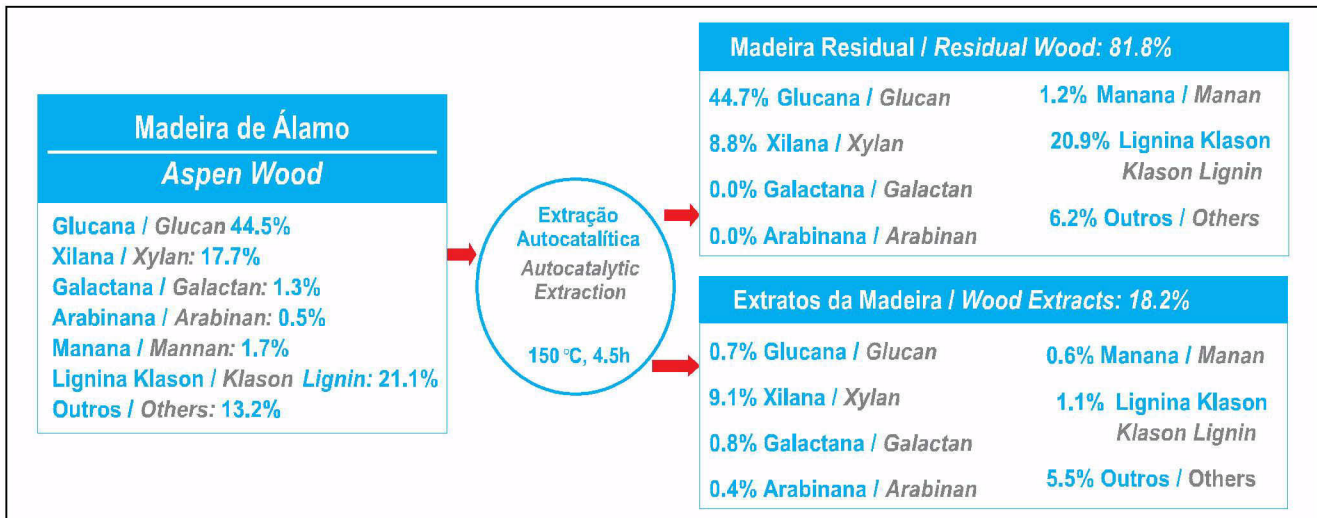


Figura 3. Distribuição dos principais componentes da madeira após a extração com água quente para cavacos de madeira de álamo. Os dados foram obtidos de Tschirner *et al.* (2006) [15]

Figure 3. Distribution of main wood components after hot-water extraction for aspen woodchips. The data are taken from Tschirner *et al.* (2006) [15]

devido a hidróxidos cáusticos ou metálicos, nem aumento de corrosão a partir de ácidos minerais. Ademais, os efeitos colaterais ambientais e de recuperação são evitados, pois cáusticos ou sódio não são adicionados às correntes do processo, não sendo tampouco produzidos subprodutos a partir da neutralização de ácidos minerais.

O processo de extração com água quente poderia ser catalisado mediante base, ácido ou xilanase. A extração com água quente aqui realizada é feita ou com xilanase e/ou sob condições ácidas. Sem adição de soda cáustica,

hydrolyzate components. When heating values of the residual chips are to be recovered after extraction, there is no reduction in value due to caustic or metal hydroxides and no increase in corrosion from mineral acids. Furthermore, the environmental and recovery side effects are avoided as caustic or sodium is not added to the process streams and no byproducts from mineral acid neutralization are produced.

The hot-water extraction process could be cat-

hemiceluloses hidrolisadas produzem ácido acético, além de polissacarídeos e muitos outros componentes secundários. A Figura 3 representa distribuições de massa típicas em decorrência da extração com água quente. Pode-se observar que a celulose (glucana) e a lignina (lignina Klason) são, em sua maior parte, retidas pelos cavacos de madeira residuais, ao passo que outros componentes são principalmente no licor de extração.

A Tabela 5 indica a distribuição dos principais extrativos e hemicelulose e as suas estruturas representativas. A Tabela 4 indica as composições químicas de várias espécies de madeira. A partir das Tabelas 4 e 5, pode-se observar que há compostos ácidos na porção de extrativos da biomassa lenhosa. Extrativos poderiam ser dissolvidos em água. A dissolução dos extrativos em água faz com que o pH do licor caia e efetivamente gere ácido como catalisador para a extração. Os grupos acetila da hemicelulose, por exemplo, contribuem para a formação de ácido acético no licor de extração ou nos extratos da madeira. Os nossos resultados preliminares mostram que o nível de pH da madeira de fibra curta submetida à água quente (bordo ou salgueiro) é de aproximadamente 3,2. A Figura 4 representa a variação do pH durante a extração com água quente para cavacos de madeira de bordo-doce. Pode-se observar que o pH no licor de extração cai das condições neutras iniciais (~ 7,0) para condições ácidas. Essa condição ácida durante o processo de extração com água quente catalisa adicionalmente as reações de extração e de hidrólise. Portanto, faz-se referência às reações da extração com água quente como autocatalíticas

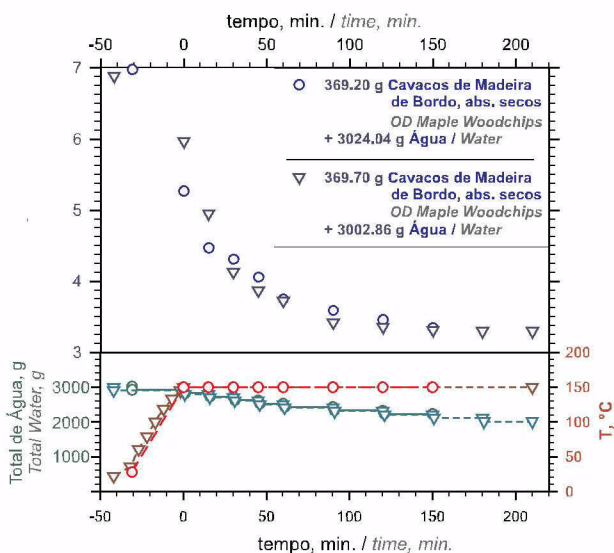


Figura 4. Variação do pH com tempo de extração autocatalítica num digestor semidescontínuo M/K
Figure 4. pH variation with autocatalytic extraction time in a semi-batch M/K digester

analyzed by base, acid or Xylanase. The hot-water extraction performed here is either with Xylanase and/or under acidic conditions. Without caustic addition, hydrolyzed hemicelluloses produce acetic acid, in addition to polysaccharides and many other minor components. Figure 3 shows typical mass distributions as a result of hot-water extraction. One can observe that cellulose (Glucan) and lignin (Klason Lignin) are mostly retained by the residual wood chips whereas other components are mostly in the extraction liquor.

Table 5 shows the distribution of major hemicellulose and extractives and their representative structures. Table 4 shows the chemical compositions of various wood species. One can observe from Tables 4 and 5 that there are acidic compounds in the extractives portion of the woody biomass. Extractives could be dissolved in water. The dissolution of the extractives in water causes the liquor pH to drop and effectively generate acid as catalyst for the extraction. The acetyl groups from hemicellulose, for example, contribute to acetic acid formation in the extraction liquor or the wood extracts. Our preliminary results show that the pH level of the hot-water hardwood (maple or willow) extracts is approximately 3.2. Figure 4 shows the variation of pH during hot-water extraction for sugar maple woodchips. One can observe that the pH in the extraction liquor drops from the

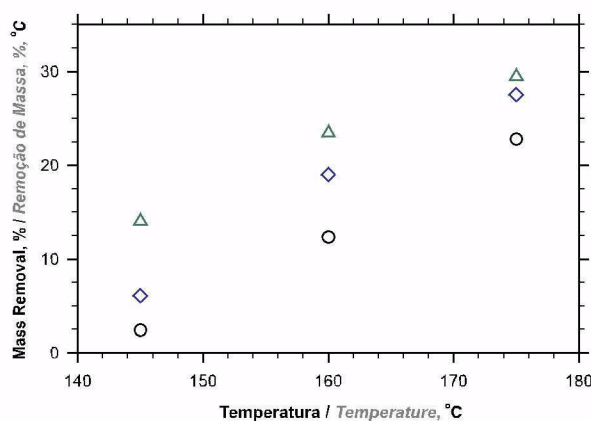


Figura 5. Efeito da temperatura de extração sobre a remoção de massa para cavacos de madeira de bordo-doce
Figure 5. Effect of extraction temperature on the mass removal for sugar maple woodchips

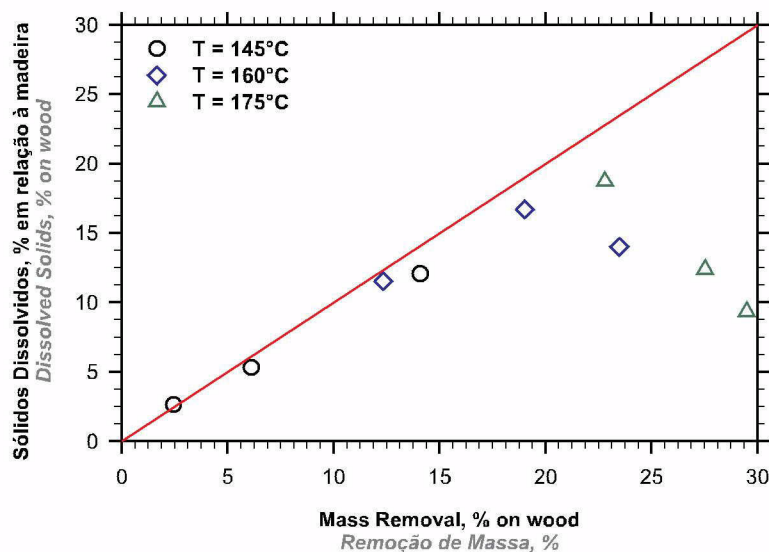


Figura 6. Sólidos dissolvidos em relação à remoção total de massa, para cavacos de madeira de bordo-doce, extraídos autocataliticamente, com uma relação de água/sólidos de 6:1

Figure 6. Dissolved solids vs. total mass removal for sugar maple wood chips autocatalytic extracted with a water to solids ratio of 6:1

e, às vezes, como auto-hidrólise. Inicialmente, a extração ocorre lentamente, e mais rapidamente à medida que o pH se reduz durante a extração. A reciclagem de extratos ou componentes de extratos pode aumentar as taxas de extração. Poderiam ser projetados reatores eficientes para realizar as operações de extração com água quente, utilizando unidades de processamento de cavacos de madeira existentes como sistemas modelares.

A extração com água quente ocorre mais rapidamente, e mais componentes são dissolúveis a temperaturas de extração mais altas. A Figura 5 mostra a variação da remoção total de massa em função da temperatura de extração e com tempo de extração a essa temperatura, para cavacos de madeira de bordo-doce. Pode-se observar, a partir da Figura 5, que, à medida que se aumenta a temperatura, maior remoção de massa é obtida. À medida que se prolonga o tempo de extração, também se observa um grau maior de extração.

A hemicelulose é extraída dos cavacos de madeira na forma de xilooligômeros com vários graus de polimerização. Os xilooligômeros podem ser hidrolisados no licor de extração, para reduzir os pesos moleculares. Os açúcares redutores, formados durante a extração e a hidrólise, podem decompor-se adicionalmente em furfural (a partir de xilose) e hidroximetil furfural (a partir de glicose). Quando sólidos dissolvidos são medidos para o licor de extração, são evaporados compostos voláteis tais como aldeídos (furfural e hidroximetil furfural), álcoois (por exemplo: metanol), e outros orgânicos leves. Portanto, o total de sólidos dissolvidos no licor de

initial neutral conditions (~ 7.0) to acidic conditions. This acidic condition during the hot-water extraction process further catalyzes the extraction and hydrolysis reactions. Therefore, the hot-water extraction reactions are referred to as autocatalytic, and sometimes as autohydrolysis. The extraction proceeds slowly initially and faster as pH decreases during the extraction. Recycle of extracts or extract components can increase the extraction rates. Efficient reactors could be designed to perform the hot-water extraction operations using existing wood chip processing units as model systems.

The hot-water extraction proceeds faster and more components are dissoluble under higher extraction temperatures. Figure 5 shows the variation of total mass removal as a function of extraction temperature and at temperature extraction time for sugar maple wood chips. One can observe from Figure 5 that as temperature is increased, more mass removal is achieved. As the extraction time is extended, higher extent of extraction is also observed.

The hemicellulose is extracted from the wood chips in the form of xylo-oligomers with various degree of polymerization. The xylo-oligomers can be hydrolyzed in the extraction liquor to lower molecular weights. The reducing sugars formed during the extraction and hydrolysis can further decompose into furfural (from xylose) and hydroxymethyl furfu-

extração pode diferir da remoção total de massa com base na massa original da biomassa lenhosa. A Figura 6 representa a relação entre a remoção total de massa e o total de sólidos dissolvidos para extração com água quente de cavacos de madeira de bordo-doce. Uma vez que os sólidos dissolvidos contêm os produtos químicos e substâncias que podem ser facilmente recuperados, a Figura 6 mostra que uma remoção de massa de cerca de 22% para cavacos de madeira de bordo-doce exibe o nível máximo de extratos de madeira recuperáveis.

Os extratos de madeira obtidos a partir do processo de extração com água quente consistem principalmente de xilooligômeros, açúcares redutores e ácido acético. Os xilooligômeros de cadeias longas (ou xilana) podem ser separados para serem usados como biopolímero ou agente de ligação de fibras da polpa. Para aproveitar adicionalmente os xilooligômeros como um estoque de provisão fermentável, uma hidrólise ou sacarificação precisam ser realizadas para produzir açúcares redutores. A hidrólise pode ser realizada quer autocataliticamente, quer mediante xilanase. A temperatura ideal para a hidrólise é inferior à de extração. A temperatura mais baixa é necessária para que a formação de furfurais (furfural e hidroxil-metil-furfural) possa ser minimizada.

SEPARAÇÃO / PURIFICAÇÃO

Os extratos da madeira a partir da extração com água quente consistem em açúcares monoméricos e oligômeros de açúcares (hexoses e pentoses), ácido acético, lignina degradada e outras substâncias extraíveis de baixo peso molecular. A hidrólise de oligômeros para açúcares monoméricos pode ser conseguida permitindo-se que os extratos da madeira permaneçam por um tempo de residência mais longo a uma temperatura relativamente alta, sob condições ácidas, ou poderia ser obtida enzimaticamente. A separação de açúcares e ácido acético é uma etapa-chave do processo da biorrefinaria.

ral (from glucose). When dissolved solids are measured for the extraction liquor, volatile compounds such as aldehydes (furfural and hydroxymethyl furfural), alcohols (for example: methanol), and other light organics are evaporated. Therefore, the total dissolved solids in the extraction liquor can differ from the total mass removal based on the original mass of the woody biomass. Figure 6 shows the relationship between total mass removal and the total dissolved solids for hot-water extraction of sugar maple wood chips. Since the dissolved solids contains the chemicals and substances that can easily be recovered, figure 6 shows that a mass removal of about 22% for sugar maple wood chips exhibits maximum recoverable wood extracts.

The wood extracts obtained from the hot-water extraction process consist of mainly xylo-oligomers, reducing sugars, and acetic acid. The long-chain xylo-oligomers (or Xylan) can be separated for use as biopolymer or pulp fiber binding agent. To further utilize the xylo-oligomers as a fermentable feedstock, hydrolysis or saccharification must be carried out to produce reducing sugars. The hydrolysis can be conducted either autocatalytically or using Xylanase. The optimum temperature for hydrolysis is lower than extraction. The lower temperature is required such that furfurals (furfural and hydroxymethyl-furfural) formation can be minimized.

SEPARATION / PURIFICATION

The wood extracts from hot-water extraction consist of monomeric and oligomers of sugars (hexoses and pentoses), acetic acid, degraded lignin, and other low molecular-weight extractable substances. Hydrolysis of oligomers to monomeric sugars can be achieved by allowing more residence time for the wood extracts to remain at relatively high tempera-

Tabela 6. Vantagens e desvantagens de vários métodos de separação

Sistema	Custo de Instalação	Custo Operacional	Custo operacional para recuperar a corrente do produto avaliado
Destilação	Alto	Alto	Baixo
Químico	Baixo	Médio	Alto
Filtração	Médio	Médio	Baixo
Centrifugação	Alto	Alto	Baixo

Table 6. Advantages and disadvantages for various separation methods

System	Setup cost	Operating cost	Operating cost to recover valued product stream
Distillation	High	High	Low
Chemical	Low	Medium	High
Filtration	Medium	Medium	Low
Centrifugation	High	High	Low

Tabela 7. Classes de filtração [16]

Classe	Tamanho dos poros, Å	Aplicações
Osmose reversa (RO)	1 - 10	Dessalinização, concentração de açúcar
Nanofiltração (NF)	8 - 50	Concentração de açúcar, abrandamento da água, remoção de pesticidas, remoção de sulfato
Ultrafiltração (UF)	10 - 200	Concentração de tinta para galvanização, processos de alimentação, esterilização a frio, recuperação de refugo: produção de látex & leite
Microfiltração (MF)	200 - 1000	Esterilização, remoção de partículas
EletoDiálise (ED)	NA: Orientado pela carga	Recuperação de sal / dessalinização, purificação de soro de leite, recuperação de ácido

Table 7. Classes of filtration [16]

Class	Pore size, Å	Applications
Reverse osmosis (RO)	1 - 10	De salination, sugar concentration
Nanofiltration (NF)	8 - 50	Sugar concentration, water softening, pesticide removal, sulphate removal
Ultrafiltration (UF)	10 - 200	Electro-coat paint concentration, food processes, cold sterilization, waste recovery: latex & milk production
Microfiltration (MF)	200 - 1000	Sterilization, particle removal
Electrodialysis (ED)	NA: Charge-oriented	Salt recovery /desalination, cheese whey purification, acid recovery

Diversos métodos de separação foram considerados, inclusive filtração, destilação, centrifugação e separação química (isto é, reações químicas que ligam certos compostos a outras moléculas permitindo que sejam separados mais facilmente), conforme indicado na Tabela 6. A purificação (*stripping*) de gases voláteis pode ser realizada imediatamente após a extração, e não é uma operação envolvida na Tabela 6. A destilação requer alta admissão de energia para realizar a operação de equilíbrio entre o vapor e o líquido, envolvendo alto custo em termos de equipamentos. A separação química não produz prontamente a corrente de produto desejável, e são consumidos produtos químicos para que a separação ocorra. Além do alto custo dos equipamentos e da alta aplicação de energia, a centrifugação só funciona quando as moléculas são no máximo parcialmente miscíveis e significativamente diferentes em termos de massa. A filtração é simples de ser implementada, é de custo médio e preserva a grandeza das correntes separadas. Portanto, os sistemas de filtração têm sido o foco dos esforços de fracionamento com os extratos da madeira.

A filtração utiliza uma membrana com poros suficientemente pequenos para separar partículas/moléculas de tamanhos diferentes. Há cinco classes principais de filtração, conforme indicado na Tabela 7.

As membranas aplicáveis para os extratos da madeira são membranas RO e NF. O tamanho dos poros é dado com frequência por corte do peso molecular, em vez do diâmetro dos poros. A separação de ácido acético e açúcares requer uma operação com membrana de dois estágios. Uma vez que os pesos moleculares de hexoses, pentoses e ácido acético são: 180,16, 150,13 e 60,05, respectivamente,

ture under acidic conditions or could be achieved enzymatically. Separation of sugars and acetic acid is a key step in the biorefinery process.

Several methods for the separation have been considered, including filtration, distillation, centrifugation, and chemical separation (i.e. chemical reactions that bond certain compounds to other molecules that allow them to be separated more easily), as shown in Table 6. Stripping off volatile gases can be performed right after the extraction and is not an operation involved in Table 6. Distillation requires high energy input for performing the vapour-liquid equilibrium operation and high equipment cost. Chemical separation does not readily yield the desirable product stream and chemicals are consumed for the separation to occur. Besides high equipment cost and energy input, centrifugation works only when molecules are at most partially miscible and significantly different in mass. Filtration is simple to implement, medium in cost, and preserves the value of the separated streams. Therefore, filtration systems have been the focus of fractionation efforts with the wood extracts.

Filtration uses a membrane with pores small enough to separate different size particles / molecules. There are five main classes of filtration as shown in Table 7.

The applicable membranes for the wood extracts are RO and NF membranes. The pore size is often given by molecular-weight cut-off instead of pore diameter. Separating acetic acid and sugars requires a two-stage membrane operation. Since the molecular weights of

as duas membranas deveriam ter cortes do peso molecular de cerca de 200 e 130, que estão na faixa das membranas NF e RO. Há membranas disponíveis para utilização, por exemplo, da GE Osmonics® e Koch® Membrane Systems. O primeiro estágio, com um corte do peso molecular de 200, é usado para retirar as moléculas de alto peso molecular, como por exemplo, a lignina, das correntes de produtos. Demonstrou-se que a lignina é prejudicial ao processo de fermentação e apresenta usos alternativos como um estoque de provisão química ou recuperação direta de energia através de queima ou gaseificação. O uso de corte do peso molecular de 130 é preferido porque a membrana passa pelos furfurais com o ácido acético. Furfurais são prejudiciais ao processo de fermentação, e por isso a eliminação de furfurais da corrente de açúcar é altamente desejada. Furfural e metil furfural têm pesos moleculares de 96,09 e 110,11, respectivamente. A purificação do ácido acético requererá estágios adicionais, mas poderá então produzir um produto adicional de furfural.

Membranas podem ser montadas de diversas maneiras em sistemas industriais em escala. As mais comumente usadas são placas e quadros, enroladas em espiral, de fibra oca e tubulares. Desenhos tubulares utilizam grupos de tubos de maior diâmetro, que são enchidos de concentrado, enquanto o permeado está contido no espaço compreendido entre os tubos. Este sistema é usado com frequência quando o fluido contém grandes quantidades de sólidos em suspensão, eliminando a necessidade de um filtro preliminar, sendo comum em aplicações comerciais.

Hexoses, Pentoses and acetic acid are: 180.16, 150.13 and 60.05; respectively, the two membranes should have molecular-weight cut-offs of about 200 and 130, which are in the NF and RO range. There are membranes available for use, for example, from GE Osmonics® and Koch® Membrane Systems. The first stage with a molecular-weight cut-off of 200 is used to take the high molecular-weight molecules, for example lignin, from the product streams. Lignin has been shown to be detrimental to the fermentation process and has alternative uses as a chemical feedstock or direct energy recovery through burning or gasification. The use of molecular-weight cut-off of 130 is preferred because the membrane will pass the furfurals with the acetic acid. Furfurals are detrimental to the fermentation process, hence elimination of furfurals from sugar stream is highly desired. Furfural and methyl furfural have molecular-weights of 96.09 and 110.11; respectively. Acetic acid purification will require additional stages but can then produce an additional furfural product.

Membranes can be mounted several ways in scaled-up industrial systems. The most commonly used are plate and frame, spiral wound, hollow fiber, and tubular. Tubular designs use groups of larger-diameter tubes which are filled with concentrate, while the permeate is contained in the space in-between the tubes. This system is often used when the fluid has large quantities of suspended solids, eliminating the need for a prefilter and is common in commercial application.

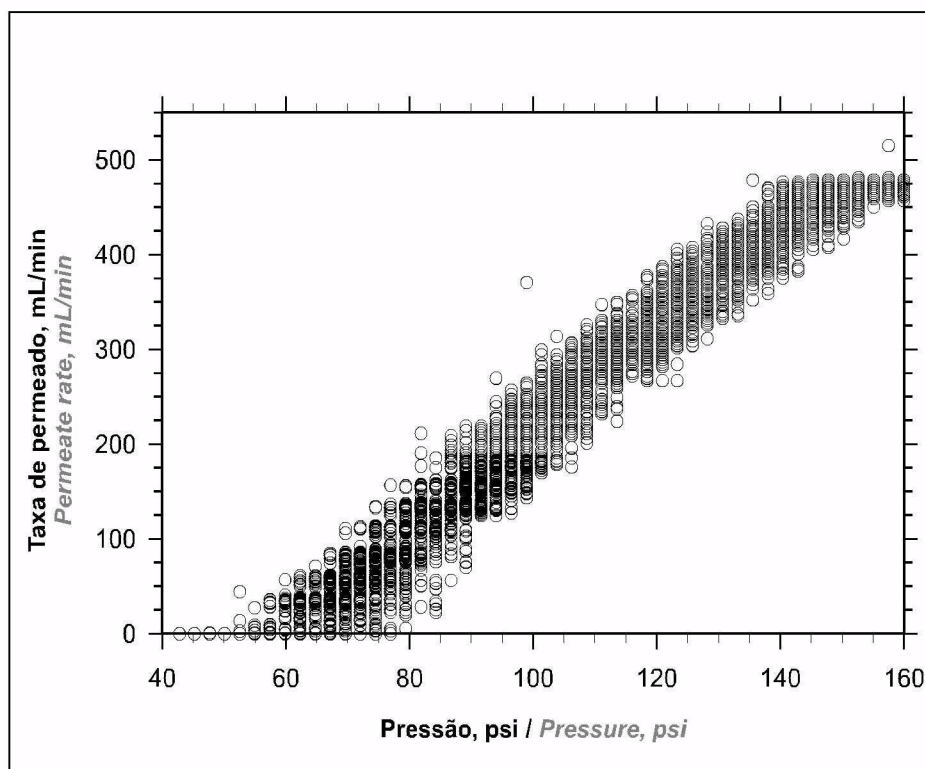
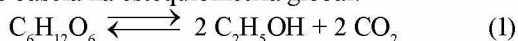


Figura 7. Taxa de permeado em função da queda de pressão, para membrana NF, com um corte do peso molecular em aprox. 100. O material alimentado é licor de extrato de madeira de bordo-doce

Figure 7. Permeate rate as a function of pressure drop for NF membrane with a molecular weight cut-off at about 100. The feed is sugar maple wood extract liquor

PRODUÇÃO DE ETANOL

A fermentação dos açúcares para etanol pode ser realizada com linhagens de microrganismos especialmente selecionadas, seja levedura [17–20], seja *E. Coli* [21]. Todas as enzimas e microrganismos têm de ser suficientemente robustos para trabalhar em equipamentos de processo de fermentação contínua de dimensões comerciais. O rendimento teórico máximo para a fermentação de glicose e xilose depende de serem ou não empregadas condições aeróbicas ou anaeróbicas. A fermentação anaeróbica de glicose para etanol se baseia na estequiometria global:

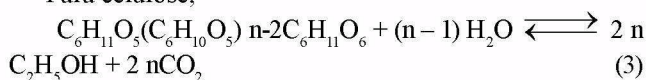


E a estequiometria global para fermentação anaeróbica de xilose resulta de:

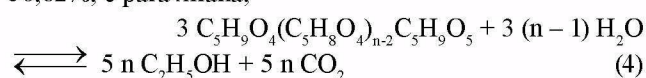


Portanto, o rendimento teórico é de 0,511 kg de etanol/kg de xilose, ou 0,511 kg de etanol/kg de glicose.

Para celulose,

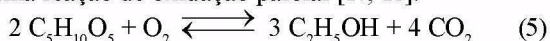


o rendimento teórico em base mássica passa a ser de 56,82%, e para xilana,



a conversão em etanol é de 58,12% em base mássica.

Contudo, se for considerado o crescimento das células, o rendimento máximo de etanol se reduz. [17]. Sob condições aeróbicas, a fermentação também pode ser realizada favoravelmente. O microrganismo é mais versátil. No entanto, ocorre uma reação de oxidação parcial [17, 18]:



O grau de oxidação depende das condições de fermentação e do crescimento das células. A estequiometria, conforme indicado na equação (5), é atingível. A oxidação parcial reduz o rendimento teórico para 46,03%, numa base mássica. Este é mais baixo do que o correspondente à fermentação anaeróbica. Uma literatura recente [20] sugere que será possível fermentar as hemiceluloses dissolvidas com 90% do rendimento teórico. Poderá ser um problema acomodar os diversos dias de tempo de residência, necessários para a conversão de xilose, em comparação com 1 a 2 dias para glicose. Desta forma, uma conversão eficiente do extrato com teor de xilose em etanol ainda requererá esforços significativos de pesquisa e desenvolvimento, tanto no desenvolvimento da linhagem, quanto do processo.

POLPAÇÃO ALCALINA E QUALIDADE DAS FIBRAS

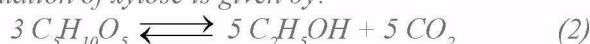
Após a extração com água quente, os cavacos de madeira estão bem condicionados para a polpação e o branqueamento

ETHANOL PRODUCTION

The fermentation of the sugars to ethanol can be performed with specially selected strains of microorganisms, either yeast [17–20] or *E. Coli* [21]. All the enzymes and micro-organisms must be robust enough to perform in commercial-sized, continuous fermentation process equipment. The maximum theoretical yield for glucose and xylose fermentation depends on whether aerobic or anaerobic conditions are employed. The anaerobic fermentation of glucose to ethanol is based on the overall stoichiometry:

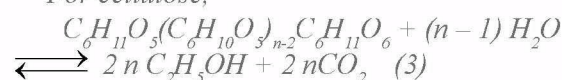


And the overall stoichiometry for anaerobic fermentation of xylose is given by:

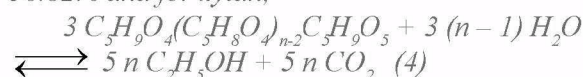


Therefore, the theoretical yield is 0.511 kg-ethanol/kg-xylose or 0.511 kg-ethanol/kg-glucose.

For cellulose,

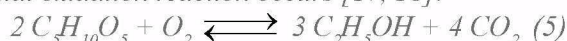


the theoretical yield on mass basis becomes 56.82% and for xylan,



the conversion to ethanol is 58.12% on mass basis.

However, if cell growth is considered, the maximum ethanol yield is reduced [17]. Under aerobic conditions, the fermentation can be favourably conducted as well. The microorganism is more versatile. However, a partial oxidation reaction occurs [17, 18]:



The degree of oxidation depends on the fermentation conditions and cell growth. The stoichiometry as shown in equation (5) is attainable. The partial oxidation reduces the theoretical yield to 46.03% on a mass basis. This is lower than that for the anaerobic fermentation. Recent literature [20] suggests that it will be possible to ferment the dissolved hemiceluloses at 90% of the theoretical yield. A problem may be to accommodate the several days residence time needed for the conversion of xylose compared to 1 to 2 days for glucose. Thus, efficient conversion of the xylose containing extract to ethanol will still require significant research and development efforts in both strain and process development.

ALKALINE PULPING AND FIBER QUALITY

After hot-water extraction, the wood chips are well conditioned for pulping and subsequent bleaching. Since lignin is covalently bond to car-

subseqüente. Uma vez que a lignina está covalentemente ligada a carboidratos [22], algumas das ligações entre a lignina e os carboidratos foram rompidas, ao serem removidas hemiceluloses. A remoção de hemiceluloses também aumenta a porosidade interna da estrutura da madeira. Em conseqüência, agentes químicos têm mais acesso aos locais ligados à lignina, o que resulta em processos subseqüentes de polpação e branqueamento mais fáceis. Hemiceluloses podem contribuir para os cromóforos na fibra com unidades químicas tais como ácidos urônico e hexenurônico, que são resistentes à polpação alcalina e ao branqueamento [23]. As condições ácidas ($\text{pH} < 3,5$) criadas durante a extração com água quente causam a remoção de íons metálicos e grupos carboxila, principalmente os associados a hemiceluloses, tais como o ácido urônico na madeira/fibra. Com um pH de transição para hidratação de 3,5 para traços catiônicos polivalentes, tais como cátion de cálcio, a associação ou adsorção destes metais pesados sobre fibras se reduz significativamente quando os cavacos de madeira ou a polpa estão sujeitos a um ambiente ácido, com $\text{pH} < 3,5$. As remoções de grupos acetila e íons metálicos pesados aumentam a eficiência do branqueamento de polpa subseqüente. Portanto, a extração com água quente pode ser benéfica aos processos de polpação e branqueamento.

Testes preliminares em nosso laboratório revelaram que a polpação e o branqueamento para os cavacos de madeira submetidos à extração com água quente são muito mais fáceis do que para cavacos de madeira virgens. Cargas químicas mais baixas e/ou condições de polpação e branqueamento mais suaves podem ser aplicadas quando se mantém uma alvura final semelhante da polpa. Tão importante quanto isto é que acreditamos que o enxofre poderia ser eliminado durante a polpação, mantendo-se ao mesmo tempo a qualidade do produto e, assim, uma mudança drástica na operação da fábrica pode ser considerada. Por exemplo, a gaseificação do licor negro [24 – 28] pode ser aplicada para aumentar a

bohydrate [22], some of the lignin-carbohydrate bonds have been broken when hemicelluloses are removed. The removal of hemicelluloses also increases the internal porosity of the wood structure. As a result, chemical agents are more accessible to the lignin-bond sites, resulting in easier subsequent pulping and bleaching. Hemicelluloses can contribute to the chromophors in fiber with chemical units such as uronic and hexenuronic acids that are resistant to alkaline pulping and bleaching [23]. The acidic conditions ($\text{pH} < 3.5$) created during hot-water extraction cause the removal of metal ions and carboxyl groups, especially those associated with hemicelluloses such as uronic acid in the wood/fiber. With a hydration transition pH of 3.5 for polyvalent cationic species such as Calcium cation, the association or adsorption of these heavy metals on fibers is significantly reduced when the woodchips or pulp is subject to an acidic environment with $\text{pH} < 3.5$. The removals of acetyl groups and heavy metal ions improve the subsequent pulp bleaching efficiency. Therefore, hot-water extraction can be beneficial to the pulping and bleaching processes.

Preliminary tests in our lab revealed that the pulping and bleaching for hot-water extracted wood chips are much easier than for virgin wood chips. Lower chemical charges and/or milder pulping and bleaching conditions can be applied when maintaining similar final pulp brightness. Importantly, we believe that sulphur could be eliminated during pulping while maintaining the product quality and thus drastic change in mill operation can be considered. For example, black liquor gasification [24 – 28] can be applied to increase energy efficiency

Tabela 8. Efeito da extração com água quente sobre a polpação kraft a 170 C, para cavacos de madeira de Alamo [15]

Condições de polpação ou polpa	Cavacos não-tratados	Cavacos após extração com água quente a 150°C, por 4,5 horas		
Álcali Efetivo, %	21,0	21,0	17,8	21,0
Sulfidez, %	25,0	25,0	25,0	22,0
Rendimento, %	53,8	48,4	48,7	49,4
Fragmentos, %	0,8	0,2	1,9	< 0,1
Componentes principais na polpa				
Glicana	76,4	91,7	91,7	92,1
Xilana	18,9	5,9	5,1	5,3
Manana	0,5	0,5	0,4	0,5
Lignina Klason	1,9	1,0	1,4	0,8
Total	97,7	99,1	98,6	98,7
Número <i>kappa</i>	17,2	6,8	8,9	6,5
Viscosidade relativa	1	0,97	1,17	0,94

Table 8. Effect of hot-water extraction on kraft pulping at 170° C for Aspen wood chips [15]

Pulping conditions or pulp	Untreated chips		Chips after hot-water extraction at 150°C for 4.5 hours	
Effective alkali, %	21.0	21.0	17.8	21.0
Sulfidity, %	25.0	25.0	25.0	22.0
Yield, %	53.8	48.4	48.7	49.4
Shives, %	0.8	0.2	1.9	< 0.1
Main components in pulp				
Glucan	76.4	91.7	91.7	92.1
Xylan	18.9	5.9	5.1	5.3
Mannan	0.5	0.5	0.4	0.5
Klason Lignin	1.9	1.0	1.4	0.8
Total	97.7	99.1	98.6	98.7
Kappa number	17.2	6.8	8.9	6.5
Relative viscosity	1	0.97	1.17	0.94

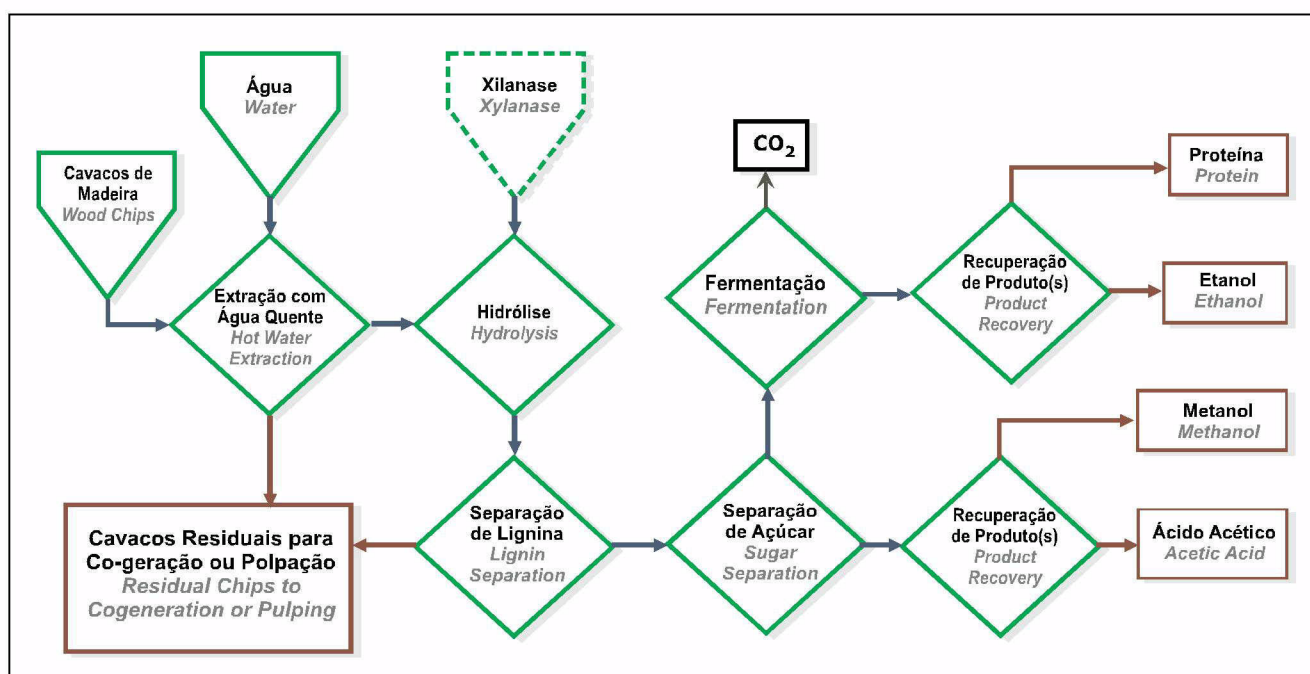


Figura 8. Esquema do acréscimo de uma biorrefinaria antes da co-geração ou polpação

Figure 8. Schematic of a biorefinery addition prior to cogeneration or pulping

eficiência da energia com um sistema menos complexo, se o enxofre for um componente secundário. Além disso, o rendimento do digestor pode ser aumentado e o poder calorífico do licor negro aumenta, comparado com a polpação de cavacos de madeira virgens. Portanto, a extração com água quente pode ser uma tecnologia habilitadora para uma mudança significativa na polpação.

A Tabela 8 mostra o efeito da extração com água quente sobre as exigências da polpação kraft. Os dados experimentais foram adaptados de [15]. Para obter propriedades semelhantes da polpa, são necessários carga química e/ou tempo de cozimento reduzidos. A polpa resultante apresenta um teor de celulose mais alto do que as polpas obtidas a partir de cavacos de madeira não-tratados.

with a less complex system if sulphur is a minor component. In addition, the digester yield can be increased and the heating value of the black liquor is increased, compared with pulping of virgin wood chips. Therefore, hot-water extraction can be an enabling technology for a significant change in pulping.

Table 8 shows the effect of hot-water extraction on the Kraft pulping requirements. The experimental data were adapted from [15]. To obtain similar pulp properties, reduced chemical charge and/or cooking time is required. The resulting pulp has higher cellulose content than the pulps obtained from untreated woodchips.

MADEIRA, UMA MATÉRIA-PRIMA HABILITADORA PARA BIORREFINARIAS

O desenvolvimento de uma tecnologia de biorrefinarias à base de madeira é imperativo para o desenvolvimento de uma economia de bioenergia, seja o propósito final o uso de biomassa florestal unicamente, ou colheitas de biomassa lenhosa, gramíneas perenes ou resíduos agrícolas, todos benéficos para a economia rural. Muitos estudos foram feitos sobre polpas de palha de cereais, que impactam fábricas de celulose diretamente. Verificou-se que uma fábrica de polpa de palha de trigo numa extensão de terra não-industrializada não é economicamente viável. [29]. Por outro lado, se uma linha de polpa de palha for acrescentada a uma fábrica de celulose à base de madeira já existente, a viabilidade aumenta significativamente [29], em comparação com uma instalação exclusivamente para palha. Quando se considera o efeito da sazonalidade ou a questão da segurança da fibra proveniente de um ano de má colheita, a integração de uma instalação de resíduos agrícolas com uma fábrica de celulose existente torna-se mais claramente habilitadora. Portanto, o desenvolvimento de uma tecnologia de biorrefinaria à base de madeira é um passo importante na implementação industrial de uma biotecnologia para muitas fontes de biomassa.

Para acelerar a aplicação da tecnologia da biorrefinaria, o nível de risco tem de ser reduzido mediante a conjugação das competências de empresas participantes e indivíduos em relação aos requisitos operacionais de uma biorrefinaria à base de material florestal. Desde os primórdios do conceito de biorrefinaria de madeira à base de água quente em SUNY ESF, estivemos trabalhando no sentido de tornar tal aplicação do processo da biorrefinaria uma realidade. Os desafios e competências são conjugados em relação a empresas ou setores da indústria que possam adaptar-se facilmente às exigências do processo, se elas já não forem possuídas, para assegurar uma alta probabilidade de sucesso:

1) As competências no cultivo e obtenção da madeira, produção de cavacos/pré-tratamento, processamento químico, são encontradas na **indústria de papel e celulose** e na obtenção, produção de cavacos e queima, na indústria da lenha;

2) As competências do cultivo, da colheita e da queima de biomassa de salgueiro são encontradas entre **fazendeiros** e na **indústria da lenha**;

3) As competências da fermentação de açúcares para produtos e a comercialização dos mesmos são encontradas na **indústria de etanol**.

Discussões estão em curso para a rápida aplicação do conceito de biorrefinaria mediante a combinação de ampliações incrementais em instalações industriais participantes que tiverem as competências acima. Os riscos são compartilhados entre as empresas participantes e as competências são

WOOD, AN ENABLING RAW MATERIAL FOR BIOREFINERY

Developing a biorefinery technology based on wood is imperative to the development of a bio-based energy economy, whether the final intent is the use of forest biomass alone, or woody biomass crops, perennial grasses, or agricultural residues, all of which are beneficial to the rural economy. Many studies have been done on cereal straw pulps which impact pulp mills directly. It has been found that a green field wheat straw pulp mill is not economically feasible [29]. On the other hand, if a straw pulp line is added to an existing wood-based pulp mill, the feasibility improves significantly [29], compared to a straw alone facility. When one considers the seasonality effect or the fiber security issue from a poor crop year, the integration of an agriculture residual facility with an existing pulp mill becomes more clearly enabling. Therefore, developing biorefining technology based on wood is an important step in the industrial implementation of a bio-based technology for many biomass sources.

To speed up the application of biorefinery technology, the level of risk must be reduced by matching the competencies of participating companies and individuals to the operational requirements of a forest based biorefinery. Since the inception of the hot-water based wood biorefinery concept at SUNY ESF, we have been working towards the reality of such a biorefinery process application. The challenges and competencies are matched to companies or industry sectors that can easily adapt to the process requirements, if they are not already possessed, to ensure a high probability of success:

*1) The competencies in wood growing, procurement, chipping / pretreatment, chemical processing are found in the **Pulp and Paper Industry** and in procurement, chipping and burning in the **wood fuel industry**;*

*2) The competencies of willow biomass growing, harvesting and burning are found among **Farmers** and in the **Wood Fuel Industry**;*

*3) The competencies of fermentation of sugars to products and marketing them are found in the **Ethanol Industry**.*

Discussions are under way for the rapid application of the biorefinery concept by combining incremental extensions in participating industrial installations that have the above competencies. The risks are shared among the participating companies and the competencies are matched to minimize the risk at each site. The experience learned from the "multiple sites" can be adapted

conjugadas para minimizar o risco em cada unidade local. A experiência adquirida das “unidades locais múltiplas” pode ser adaptada para aprimorar a “estrutura” global, estando cada unidade local

preparada para implementar uma biorrefinaria à base de madeira “independente” à medida que os seus modelos econômicos indicarem viabilidade.

Para facilitar a rápida adaptação da biorrefinaria ESF, a Figura 8 contém uma representação esquemática do acréscimo “incremental” a uma fábrica de celulose ou usina de energia elétrica por queima de madeira, já existente. A inserção dos processos ilustrados na Figura 8 pode ser implementada com um impacto mínimo para as operações existentes. Ainda assim, ela se enquadra bem na biorrefinaria mais deliberada, conforme ilustrado na Figura 2.

Os interesses no sucesso a longo prazo do negócio básico para cada indústria individual participante, representados na montagem da primeira biorrefinaria à base de madeira em New York, foram consolidados pela Faculdade de Engenharia Papeleira e Bioprocessos na ESF [8, 10]. Com o risco distribuído por múltiplos parceiros, e o nível de risco reduzido para cada empresa de competências conjugadas, a primeira biorrefinaria à base de madeira é uma abordagem visionária, liderada por empresas idôneas com fins lucrativos. Operações industriais estão sendo estabelecidas, enquanto prosseguem atividades de pesquisa e desenvolvimento. A experiência adquirida poderia ser adaptada a fábricas de celulose e instalações geradoras de energia vegetal à base de madeira, já existentes em outras localidades e, por fim, fornecer o conhecimento para biorrefinarias construídas com propósito definido em outras regiões arborizadas.

CONCLUSÕES

A biorrefinaria SUNY ESF é uma tecnologia à base de água, focada em madeira de fibra curta, incluindo cinco componentes principais, a saber: 1) extração com água quente; 2) hidrólise de extratos obtidos com água quente; 3) fracionamento de hidrolisados ou extratos da madeira; 4) fermentação de açúcares de cinco e seis carbonos para etanol e bioplástico; 5a) polpação de cavacos de madeira submetidos à extração com água quente, seguida de branqueamento e fabricação de papel ou 5b) queima de cavacos residuais, submetidos à extração com água quente, bem como de orgânicos, para uso em plantas CHP. Na ausência de ácidos minerais e bases, dá-se preferência à extração com água quente, devido à sua capacidade de manter altos valores de produto. A extração e a hidrólise produzem xilooligômeros, ácido acético, açúcares e outros microcompostos. A produção de ácido acético torna o processo autocatalítico à medida que o ácido catalisa a extração e a hidrólise. O fracionamento com membrana pode ser aplicado para purificar e concentrar açúcares e ácido acético. Há uma melhoria dos processos de

to improve the overall “structure” and each site is prepared to implement an “independent” wood-based biorefinery as their economic models indicate viability.

To facilitate the rapid adaptation of the ESF biorefinery, Figure 8 shows a schematic of the “incremental” addition to an existing pulp mill or wood burning electric power plant. The insertion of the processes illustrated in Figure 8 can be implemented with minimum impact to the existing operations. Yet, it fits well in the more deliberate biorefinery as illustrated in Figure 2.

The interests in the long-term success of core business for each participating individual industries represented in erecting the first wood-based biorefinery in New York have been cemented together by the Faculty of Paper and Bioprocess Engineering at ESF [8, 10]. With the risk distributed among multiple partners and risk level reduced for each competence-matched company, the first wood-based biorefinery is a visionary approach with serious for-profit companies leading it. Industrial operations are being established while research and development are ongoing. The experience learned could be adapted to existing pulp mills and wood based green power facilities in other locations and eventually provide the knowledge for purpose-built biorefineries in other wooded regions.

CONCLUSIONS

The SUNY ESF biorefinery is a hardwood focussed water-based technology includes five main components, namely: 1) hot-water extraction; 2) hydrolysis of hot-water extracts; 3) fractionation of hydrolyzates or wood extracts; 4) fermentation of five- and six-carbon sugars to ethanol and bioplastics; 5a) pulping of hot-water extracted woodchips followed by bleaching and papermaking; or 5b) burning of the hot-water extracted residual chips and organics for CHP use. In the absence of mineral acids and bases, hot-water extraction is preferred due to its ability to maintain high product values. Extraction and hydrolysis produce xylo-oligomers, acetic acid, sugars, and other trace compounds. The production of acetic acid makes the process autocatalytic as acid catalyzes extraction and hydrolysis. Membrane fractionation can be applied to purify and concentrate sugars and acetic acid. There is an enhancement in pulping and bleaching processes.

polpação e branqueamento. Portanto, a tecnologia à base de água é preferida para uma biorrefinaria à base de madeira.

O desenvolvimento de uma biorrefinaria à base de madeira é o ponto de partida para uma biorrefinaria de biomassa. Uma vez que madeira está disponível o ano inteiro nas regiões cobertas por florestas, a madeira proporciona garantias para a operação industrial contínua de uma biorrefinaria. O esquema “catch and release” em relação a carbono é de grande valia para o meio ambiente e o crescimento sustentável da economia.

AGRADECIMENTOS

Os autores estão agradecidos ao Empire State Paper Research Institute (ESPRI) pelo suporte financeiro e de pesquisa. Os autores estão agradecidos ao encorajamento dos drs. Cornelius B. Murphy Jr., Neil H. Ringler e Bruce C. Bongarten, cujo auxílio por parte da SUNY ESF é inestimável para o sucesso da iniciativa da biorrefinaria. Pelas contribuições da equipe da biorrefinaria em SUNY ESF, entre as quais se citam as do Dr. Edwin White, Dr. Arthur J. Stipanovic, Dr. Timothy Volk, Dr. Raymond C. Francis, Dr. Bandaru V. Ramarao, Dr. Yuan-Zong Lai, Dr. Gary M. Scott, Dr. James P. Nakas, Dr. Thomas Keenan e Dr. Jian Xu, ficamos sumamente agradecidos. Agradece-se muitíssimo, pelo auxílio e suporte no desenvolvimento e nos experimentos preliminares, aos estudantes e técnicos de laboratório: Sr. C. Wood; Sr(t)a. K. Balagi, Sr. T. Bolton, Sr. A. Mittal, Sr. V. Barber, Sr. D. Tahiliani, Sr. Y. Wang, Sr. G. Mishra, Sr(t)a. K. Gratien e Sr(t)a. J.A. Putnam. ▲

Therefore water based technology is preferred for a wood based biorefinery.

Developing a wood based biorefinery is the starting point for a biomass biorefinery. Since wood is available year-round in the forested regions, wood provides assurances for continuous industrial operation of a biorefinery. The “catch and release” scheme on carbon is of great value to the environment and the sustainable growth of the economy.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to the Empire State Paper Research Institute (ESPRI) for financial and research support. The authors are indebted to the encouragement of Drs. Cornelius B. Murphy Jr., Neil H. Ringler and Bruce C. Bongarten, whose support from SUNY ESF is invaluable to the success of the biorefinery initiative. Contributions from the biorefinery team at SUNY ESF, to name a few, Dr. Edwin White, Dr. Arthur J. Stipanovic, Dr. Timothy Volk, Dr. Raymond C. Francis, Dr. Bandaru V. Ramarao, Dr. Yuan-Zong Lai, Dr. Gary M. Scott, Dr. James P. Nakas, Dr. Thomas Keenan and Dr. Jian Xu, are gratefully acknowledged. Grateful acknowledgement for the help and support in the development and preliminary experiments is given to students and lab technicians: Mr. C. Wood; Ms. K. Balagi, Mr. T. Bolton, Mr. A. Mittal, Mr. V. Barber, Mr. D. Tahiliani, Mr. Y. Wang, Mr. G. Mishra, Ms. K. Gratien and Ms. J.A. Putnam. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. A. J. Stipanovic, J.S. Haghpanah, T.E. Amidon, G.M. Scott e/and K. Mishra, “Opportunities for Hardwood Hemicellulose in Biodegradable Polymer Blends”, Materials, Chemicals and Energy from Forest Biomass, ACS Symposium Series, D.S. Argyropoulos, Ed., Washington, DC, 2006.
2. Amidon, T.E. 2006 “The Biorefinery in New York: Woody Biomass Into Commercial Ethanol”, Pulp and Paper Canada, 107(6):47-50.
3. Axelsson, P.; Berggren, R.; Berthold, F. e/and Lindström, M.E. 2005 “Molecular Mass Distributions of Lignin and Lignin-Carbohydrate Complexes in Birch Kraft Pulps: Changes Caused by the Conditions in the Cook and Their Relation to Unbleached Pulp Brightness and Bleachability”, JPPS, 31(1): 19-27.
4. Bikova, T.; Belkova, L. e/and Treimanis, A. 2005 “Alkali-Resistant Chromophores in Kraft Pulp Xylan”, JPPS, 31(4): 193-196.
5. Closset, G. 2004 “Annex XV Targets Barriers to Black liquor Gasification “, Solutions!, 39-41.
6. Fengel, D. e/and Wegener, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter: New York, 1989.
7. Gullichsen, J. e/and Fogelholm, C.-J. 2000 Chemical Pulping, Book 6B, Papermaking Science and Technology, Fapet Oy: Helsinki, Finland.
8. Gullichsen, J. e/and Paulapuro, H. 2000 Forest Resources and Sustainable Management, Papermaking Science and Technology, Fapet Oy: Helsinki, Finland.
9. Jeffries, T. W. e/and Jin, Y.-S. 2004 “Metabolic Engineering for Improved Fermentation of Pentoses by Yeast”, Applied

Microbiol. and Biotechnol., 63(5), 495-509

10. Jin, Y-S e/and Jeffries, T. W. 2004 “Stoichiometric Network Constraints on Xylose Metabolism by Recombinant *Saccharomyces Cerevisiae*”, *Metabolic Engineering*, 6: 229-238.
11. Keoleian, G.A. e/and Volk, T.A. 2005 “Renewable Energy from Willow Biomass Crops: Life Cycle Energy, Environmental and Economic Performance” *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24:385–406
12. Klass, D.L. 1998 *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press: New York.
13. Kurkela, S. e/and McKeough, P. “Novel Ultra-Clean Gas Concepts of Biomass Gasification for Liquid Fuels”, SYNBIOS Conference, Stockholm, Sweden, May 20, 2005; http://www.ecotraffic.se/synbios/konferans/presentationer/19_maj/gasification/synbios_kurkela_esa.pdf
14. Landalv, I. “Status and Potential Chemrec Black Liquor Gasification”, SYNBIOS Conference, Stockholm, Sweden, May 20,2005 http://www.ecotraffic.se/synbios/konferans/presentationer/19_maj/gasification/synbios_landalv_ingvar.pdf
15. Lawford, H.G. e/and Rousseau, J.D. 2002 “Performance testing of *Zymomonas mobilis* metabolically engineered for cofermentation of glucose, xylose, and arabinose”, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 98: 429-448.
16. Lee, T.H.; Kim, M. Y.; Ryu, Y. W. e/and Seo, J.H. 2001 “Estimation of Theoretical Yield for Ethanol from D-Xylose by Recombinant *Saccharomyces Cerevisiae* using Metabolic Pathway Synthesis Algoritm”, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 11: 384-388
17. Liu, S., Amidon, T.E., Francis, R.C., Ramarao, B.V., Lai, Y.-Z., e/and Scott, G.M., “From Forest Biomass to Chemicals and Energy: Biorefinery Initiative in New York”, *Industrial Biotechnology*, 2(2):113-120, 2006.
18. McKeough, P. e/and Saviharju, K. 2005 “Advances and Possibilities in the Utilisation of Black Liquor and other Pulping By-Products”, *Proc. ABTCP-PI 2005 Pulp and paper International Congress*, Sao Paolo, Brasil, 17-20 October, 2005
19. Newport, D.G., Rowbottom, R.S., Connor, E.J. “Black Liquor Gasification at Norampac”, 2005 TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference, Philadelphia, October 2005.
20. Noble, R.D., e/and Stern, S.A., *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Elsevier Science B.V.: New York, 1995.
21. Qureshi, N.; Dien, B.S.; Nichols, N.N.; Saha, B.C.; e/and Cotta, M.A. 2005 “Genetically engineered *Escherichia coli* for ethanol production from xylose: substrate and product inhibition and kinetic parameters”, *ICHEME*, 83(C4): 1-9.
22. Ragauskas, A.J.; Williams, C.K.; Davidson, B.H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C.A.; Frederick, W.J., Jr.; Hallett, J.P.; Leak, D.J.; Liotta, C.L.; Mielenz, J.R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. 2006 “The path forward for biofuels and biomaterials”, *Science*, 311(5760): 484 – 489.
23. Raymond, L.R. 2003 “Petroleum’s Next Century – Performance, Progress & Prosperity”, *Oil & Money 2003 / 24th Annual Conference*, Claridge’s Hotel, London, UK, Nov. 4, 2003.
24. Schmidt, L.D. *The Engineering of Chemical Reactions*, 2nd Ed., p. 532, Oxford: New York, 2005.
25. Shrinath; Tschirner, U. e/and Ramaswamy, S. 2003 “Economics and Feasibility of a Greenfield Cereal Straw Market Pulp Mill”, *Pulp & Paper Canada*, 104(10): T243-T246
26. Sjöström, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Academic Press: New York, 1993.
27. Source: Energy Information Administration (EIA), 2003 and 2004. Website: www.eia.doe.gov/iea
28. The White House, State of the Union: the Advanced Energy Initiative, <http://www.whitehouse.gov/news/releases/2006/01/20060131-6.html>
29. Tschirner, U.; Al-Dajani, W.W. e/and Jensen, T. “Pre-extraction of Hemicelluloses and Subsequent Pulping of Aspen Chips”, *Carlton W. Dense Memorial Symposium*, Crown Plaza Hotel, Vancouver, Canada, June 1, 2006.