

QUESTÃO 2 (ITEM 4)

INTRODUÇÃO

Amiláceos são biomassas ricas em amido, um polissacarídeo formado por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas. Na natureza, o amido tem a função primordial de reserva energética de vegetais, sendo encontrado sobretudo em sementes, grãos e raízes. Assim, as principais matérias-primas amiláceas podem ser classificadas em dois grandes grupos:

- i) Cereais, incluindo grãos como milho, trigo e cevada;
- ii) Tubérculos, incluindo raízes como batatas e mandioca.

O interesse industrial sobre os amiláceos provém convencionalmente dos ramos Alimentício, farmacêutico e, mais recentemente, de biocombustíveis. O amido é amplamente empregado como base de diversos produtos alimentícios industrializados, por exemplo na forma de fécula de mandioca, muito empregada no Brasil. Na indústria farmacêutica, é constantemente utilizado como diluente sólido para comprimidos e cápsulas de medicamentos, identificado como q.s.p. Nos biocombustíveis o amido, sobretudo do milho, é a matéria-prima fundamental da maior indústria de etanol do mundo, a dos EUA. Seu uso no Brasil vem aumentando a cada ano, a despeito do tradicional ~~emprego~~ emprego da cana-de-açúcar na fabricação de etanol.

Não obstante, suas aplicações potenciais vão muito além desses usos consolidados. Sua estrutura formada por unidades de glicose, uma das moléculas de maior relevância e potencial na química, sobretudo na bioquímica, faz dos amiláceos um grupo de biomassas de grande interesse para o desenvolvimento do complexo científico, tecnológico e industrial, sobretudo em virtude de sua origem renovável. Assim, há uma ampla fronteira de potenciais a ser explorada a partir desta fonte, incluindo a produção de biopolímeros e ~~plataformas~~ plataformas químicas. Nesse sentido, compreender as formas de obtenção, purificação e conversão de amiláceos

DTB

M

Q2 (continuação)

é fundamental para o desenvolvimento da química verde.

OBTENÇÃO DE AMILÁCEOS E PURIFICAÇÃO

Como já destacado na introdução, o amido é obtido majoritariamente de cereais e tubérculos, portanto, existe uma cadeia de produção agrícola a montante da fase industrial, que inclui os sistemas de cultivo e colheita da biomassa. No contexto da Química Verde, esta etapa não pode ser desconsiderada, pois o modelo de agricultura de onde a matéria-prima advém compõe parte representativa de parâmetros que irão determinar o desempenho ambiental do produto final, tais como as pegadas de carbono e hídrica e o índice de renovabilidade do ciclo de vida do produto.

Já na etapa industrial, o processo de obtenção do amido varia conforme o tipo de biomassa usado. No caso de cereais, como o milho, tipicamente o material recebido in natura é inicialmente conduzido à lavagem e secagem, para eliminação de impurezas superficiais, como terra e material lignocelulósico (palha). Na sequência, o material é moído, objetivando ~~a~~ a separação do amido de outras substâncias de interesse, como proteínas e óleo, que são coproduzidas no processo. Essa separação ocorre pela solubilização do amido em água, com posterior filtração. No caso de tubérculos, o processo se inicia também pela lavagem, com posterior raspagem do material, para eliminação da casca. Na sequência, o amido também segue à solubilização em água, e posterior filtração.

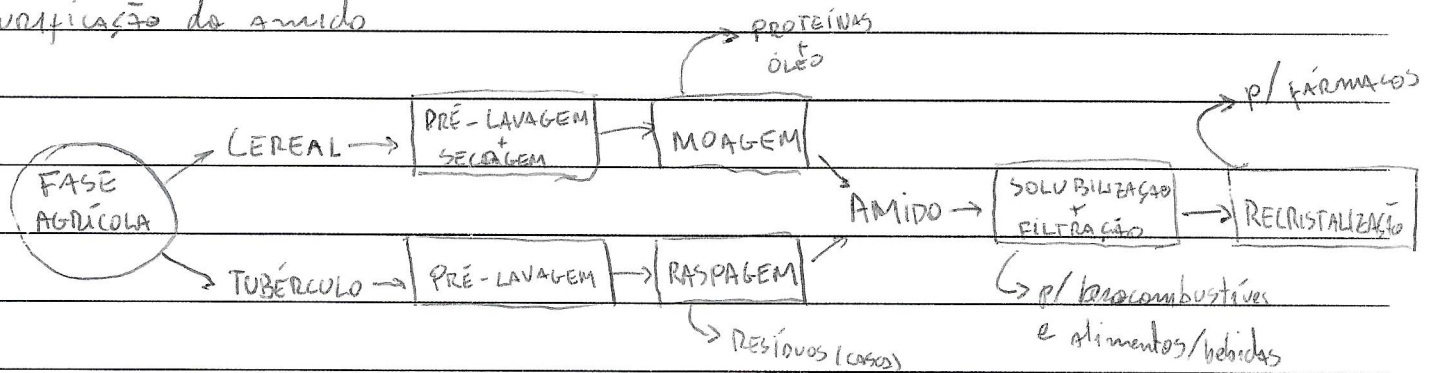
A purificação do amido emprega operações industriais que dependem do nível requerido pela sua aplicação desejada. Das aplicações típicas do amido, pode-se considerar a seguinte ordem crescente de ^{grau de} pureza requerida:

biocombustíveis < alimentos < fármacos

Assim sendo, tipicamente o produto amiláceo já deverá apresentar grau de

Q2 (continuação)

pureza suficiente para atender a indústria de biocombustíveis Após esse tratamento inicial, eventualmente também para a indústria de alimentos. Já para a farmacêutica, é necessário o uso de processos complementares de purificação, como a recristalização. Nesse sentido, o fluxograma a seguir apresenta de forma esquemática e simplificada os processos para obtenção e purificação do amido.



CONVERSÃO DE AMILÁCEOS

A conversão de amiláceos, ou do amido, contempla os processos necessários para a geração de produtos de ^{interesse} para a indústria química. Nesse sentido, dada a estrutura do amido, a principal forma de conversão está na obtenção dos monômeros de glicose, para posterior aproveitamento deste insumo em cadeias produtivas de açúcares, seja para seu consumo direto ou uso como insumo em processos bioquímicos.

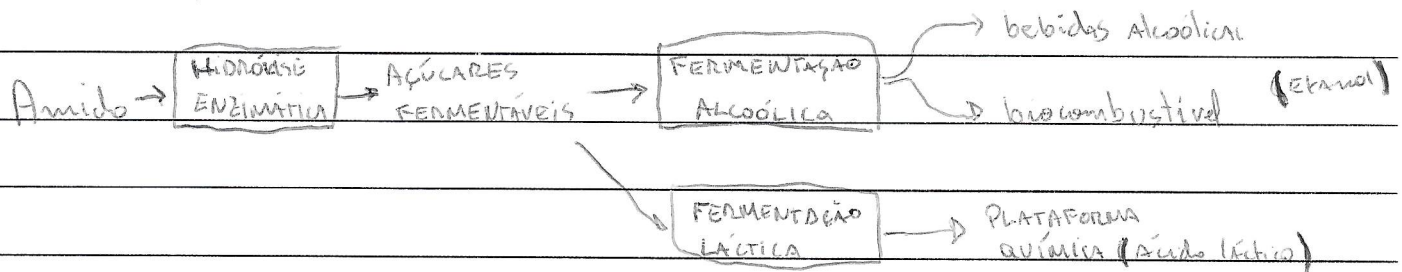
O principal processo para conversão do amido em açúcares é a hidrólise enzimática. Nele, o amido solubilizado em meio aquoso é exposto a enzimas do tipo amilase, que convertem as cadeias de amido em açúcares menores. Por se tratar de um bioprocessos, o controle de temperatura e pH é fundamental na hidrólise, pois as enzimas apresentam grande sensibilidade a esses parâmetros, o que impacta na qualidade do produto final. Ademais, a reação de hidrólise é exotérmica, tendendo a aumentar a temperatura do meio.

Após essa conversão inicial do amido em açúcares fermentáveis, a conversão

Q2 (continuação)

segue tipicamente para bioprocessos fermentativos, sendo o principal deles a fermentação alcoólica, que por meio da levedura *Saccharomyces cerevisiae* produz majoritariamente etanol no caldo fermentado, ou vinho. Esse processo é relevante tanto para a indústria de alimentos, particularmente para a produção de bebidas alcoólicas, quanto para a indústria de energia, na produção do etanol, empregado como biocombustível e aditivo de octanagem e oxidação do gasolina. Alternativamente, é possível converter os açúcares também por fermentação láctea, produzindo ácido láctico, uma importante plataforma de química verde para biorrefinarias. Por exemplo, é possível produzir a resina PLA do ácido láctico, precursora de bioplásticos biodegradáveis para embalagens.

Assim, o fluxograma a seguir resume as principais rotas de conversão do amido



CONCLUSÃO

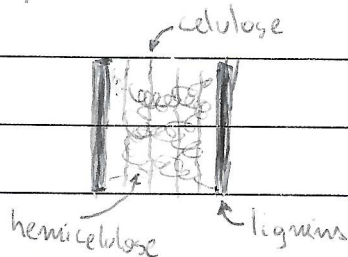
Os Amilídeos são um grupo importante de biomassa, que guardam um grande potencial para emprego na indústria química e energética. Contudo, é fundamental considerar que tais usos apresentam potencial concorrência com a produção de alimentos, seja pelo recurso em si, seja pelo uso da terra. Assim, o projeto de cadeias baseadas em amilídeos deve sempre levar em consideração as implicações possíveis sobre toda a cadeia produtiva.

QUESTÃO 3 (ITEM 6)

INTRODUÇÃO

Produtos lignocelulósicos contemplam biomassas ricas em três polímeros fundamentais: celulose, hemicelulose e lignina. Na natureza, a biomassa lignocelulósica manifesta-se na forma de fibras, palhas, lenha, entre outras, a depender da estrutura em que seus biopolímeros se organizam.

A compreensão das cadeias e processos associados à biomassa lignocelulósica beneficia-se sobremaneira do entendimento básico do que é cada um desses três polímeros e como se organizam. A celulose é um polímero homogêneo formado por moléculas de glicose ligadas em uma grande cadeia. A hemicelulose é um polímero também de açúcares, mas heterogêneo, formado por unidades de xilose, arabinose, manose, galactose e glicose. Vale ressaltar que a hemicelulose é majoritariamente formada por pentoses. A lignina, por sua vez, é um polímero composto por estruturas aromáticas, que lhe conferem um caráter hidrofóbico. ~~Estes~~ Em termos da organização estrutural entre os polímeros, a celulose é disposta na parte interior da estrutura, em cadeias relativamente lineares, sendo revestida por filamentos irregulares de hemicelulose. A lignina, por sua vez reveste externamente a estrutura, funcionando como uma membrana protetora contra ataques fermentativos de microrganismos. A figura a seguir ilustra esquematicamente essa estrutura.



As cadeias produtivas baseadas em biomassa lignocelulósica têm grande relevância para a humanidade historicamente, particularmente para o setor energético. Até o início do século XX, a principal fonte de energia utilizada pela humanidade

Q3 (cont.)

era justamente a biomassa lignocelulósica, que foi substituída por carvão mineral e, posteriormente, petróleo, nos fenômenos socioeconômicos conhecidos como Grandes Transições Energéticas, ocorridas ao longo do século XX. O século XXI, contudo, requer uma nova grande transição energética global, para lidar com a crise climática. Contudo, a próxima transição deverá seguir o caminho oposto de suas antecessoras, reduzindo o uso de recursos fósseis em detrimento dos renováveis. E, para isso, a biomassa lignocelulósica terá papel central. Assim, é fundamental que as próximas gerações de químicos e engenheiros saibam aproveitar tais recursos, particularmente em relação à sua obtenção, purificação e conversão a produtos químicos e energéticos.

OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO/PRE-TRATAMENTO

A biomassa lignocelulósica é a mais abundante dentre as principais categorias existentes, as quais se somam as SACARÍNEAS/AMILÁCEAS e as OLEAGINOSAS. Dentre inúmeras formas de classificação possíveis, é particularmente útil a diferenciação a seguir:

i) Biomassa dedicada: aquela cujo cultivo é realizado com vistas a seu aproveitamento industrial posterior. Exemplos são florestas plantadas e algumas gramíneas, como capim-elefante;

ii) Biomassa residual: aquela que é coproduzida com determinado produto de interesse ^{tendo} ~~ou~~ baixo valor agregado ou sendo um passivo ambiental. Exemplos são resíduos agroindustriais, como bagaço de cana, agrícolas, como palhas, e resíduos sólidos urbanos.

Assim a obtenção dessa biomassa depende consideravelmente de seu tipo, sobretudo na análise dos custos desse processo. Por exemplo, uma cadeia baseada em biomassa dedicada inclui em sua matriz de custos toda a

Q3 (cont.)

parte de produção, coleta e transporte para o centro de conversão. Já a biomassa residual, em geral, possui menor custo, pois é coproduzida na cadeia. Mesmo assim, há diferenças a serem consideradas: no caso de um resíduo agrícola, como a palha, a cadeia envolve a coleta no campo e as operações logísticas até o centro de conversão. Já para resíduos agroindustriais, como são gerados já nos centros, economizam-se tais etapas logísticas.

Em termos de purificação, que no caso da biomassa lignocelulósica pode ser melhor referida como pré-tratamento, há diferentes modalidades que objetivam diferentes fins. Nesse sentido, é possível referir a pré-tratamentos que visam melhorar o desempenho logístico das cadeias produtivas, como é o caso da densificação em pellets ou briquetes. Outros podem promover tanto o benefício logístico, quanto melhorar o desempenho técnico de seu aproveitamento energético a jusante, como é o caso da torrefação e da pirólise, que concentram o carbono presente na biomassa e melhoram suas propriedades mecânicas. Em termos da química verde, são particularmente relevantes os pré-tratamentos que promovem a separação da lignina dos demais polímeros, deixando-os susceptíveis a processos fermentativos a jusante. Dentre estes, destacam-se a explosão a vapor e a hidrólise ácida.

CONVERSÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica possui inúmeras rotas para conversão a produtos relevantes para a indústria química e de energia. Usualmente, tais rotas são classificadas de acordo com o tipo de processos empregados, sendo elas:

i) Térmicas: combustão

ii) Termoquímicas: pirólise e gasificação

iii) Químicas/bioquímicas: pré-tratamento + fermentação

A combustão é tradicionalmente a principal rota para aproveitamento da

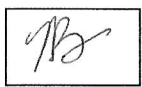
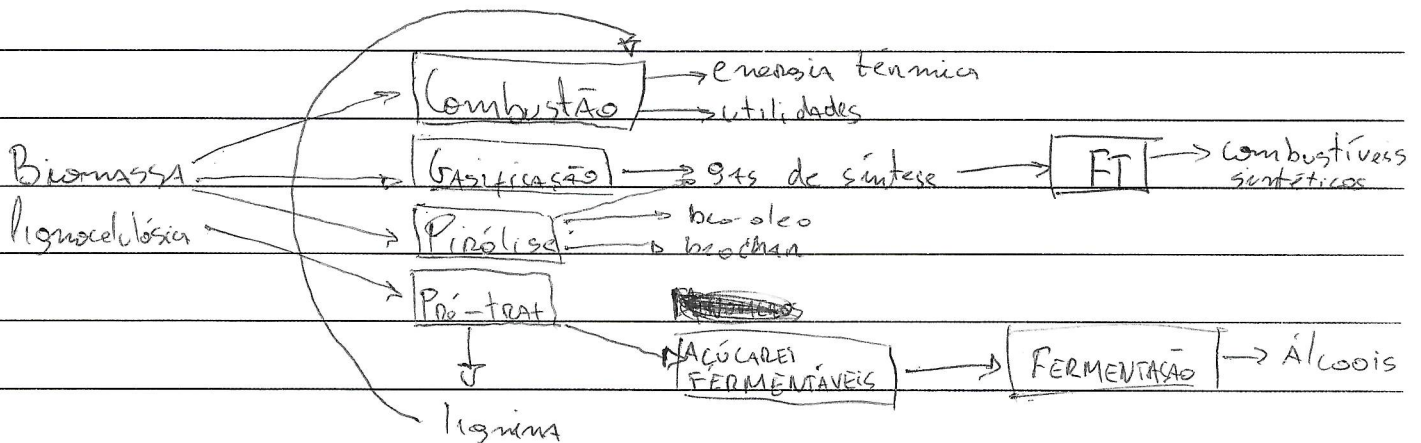
Q3 (cont)

biomassa lignocelulósica, gerando calor e utilidades, como vapor e eletricidade. A pirólise é um processo de aquecimento da biomassa em atmosfera não oxidativa, que resulta em produtos sólidos (biochar), líquidos (bio-óleo) e gasosos (gás de síntese). A temperatura e o tempo de residência são os principais parâmetros que modulam o rendimento da pirólise em produtos.

A gasificação é um processo que expõe a biomassa a altas temperaturas e altas pressões, com uma atmosfera contendo oxigênio e/ou vapor d'água. Com isso, a biomassa é convertida a gás de síntese, uma mistura gasosa majoritariamente formada por CO e H₂. O grande interesse da gasificação está em seu acoplamento com a reação de Fischer-Tropsch, que recombina moléculas de CO e H₂, gerando hidrocarbonetos precursores de combustíveis sintéticos, de qualidade similar aos fósseis, como gasolina, diesel e querosene de aviação.

A conversão química, por sua vez, permite a produção de álcoois a partir da combinação de um pré-tratamento que expõe a celulose e hemicelulose, permitindo sua fragmentação em monômeros C6 e C5, para sua posterior fermentação. A lignina separada usualmente pode ser empregada como combustível auxiliar.

A figura abaixo esquematiza as rotas propostas para conversão de biomassa lignocelulósica.



Q3 (cont)

CONCLUSÃO

A biomassa lignocelulósica tem importância central nas biorrefinarias do futuro, sobretudo pela flexibilidade de insumos e produtos que tais cadeias envolvem. A possibilidade de usar resíduos contribui ~~para~~ favoravelmente para esse cenário também. Não obstante, é importante considerar o desafio logístico dessas cadeias, sobretudo como um limitante para sua escalabilidade, de forma a se ter um panorama adequado de sua viabilidade.

QUESTÃO 1 (tema 9)INTRODUÇÃO

A caracterização de produtos provenientes da biomassa é essencial para garantia da qualidade e padronização desses compostos, sobretudo pela variabilidade característica de composição de suas matérias-primas. Os três principais tipos de biomassa, a citar as lignocelulósicas, sacaríneas/amiláceas e oleaginosas, não obstante a possibilidade de produzir produtos similares no fim de suas cadeias, em geral apresentam processos consideravelmente distintos de conversão, possuindo inúmeros intermediários enquanto substâncias próprias de suas cadeias. Tais idiossincrasias refletem em um grande número de procedimentos de análise certificados apenas para determinadas rotas e produtos, o que requer um grande conhecimento específico sobre as técnicas.

Portanto, antes de discorrer sobre as técnicas em si, vale ressaltar aspectos relevantes sobre a escolha de métodos de caracterização para os analitos desejados.

Primeiramente, deve-se levar em consideração as características físicas do analito de interesse, tal como de sua matriz. Também deve-se investigar

Ken

↓

QR (cont.)

A existência de procedimentos de análise pré-existentes e validados. Por fim, o custo da análise é fundamental na escolha do método, sobretudo para indústrias.

Além disso, deve-se buscar uma avaliação dos parâmetros característicos das técnicas de análise instrumental, quais sejam: seletividade, especificidade, precisão, exatidão e robustez, tal como nos limites de detecção e quantificação dos equipamentos analíticos empregados.

Na sequência, discorro brevemente sobre as técnicas elencadas no tema ESPECTROSCOPIA E ESPECTROMETRIA

Trata-se de um conjunto de técnicas de análise qualitativa e/ou quantitativa baseada na observação de fenômenos de interação entre as espécies químicas analisadas e a radiação eletromagnética. Assim, é fundamental compreender os efeitos básicos de cada tipo de radiação que são esperados de sua interação com espécies químicas. Tais efeitos são resumidos na tabela abaixo.

	TIPO DE RADIAÇÃO	EFEITO	TÉCNICAS
↑ FREQÜÊNCIA	γ	TRANSIÇÃO NUCLEAR	
	X	TRANSIÇÃO ELETRÔNICA	
	UV	TRANSIÇÃO ELETRÔNICA	UV-vis
	VISÍVEL	TRANSIÇÃO ELETRÔNICA	UV-vis
	IF	VIBRAÇÃO	FTIR
	MICRO-ONDAS	ROTAÇÃO	
	RÁDIO	ALTERAÇÃO NO SPIN	RMN

As principais técnicas são: UV-vis, FTIR e RMN, conforme apresentado na tabela. Ademais, existem as técnicas de espectrometria de massas e de espectrometria de plasma acoplado induzido.

kren #

Q1 (cont.)

CRONATOGRAFIA

A cromatografia engloba técnicas de separação, com base em diferenças de afinidades de ~~espécies~~ espécies químicas presentes em uma fase móvel sobre uma fase fixa. A classificação do método associa-se ao estado físico da fase móvel, sendo as principais:

i) Cromatografia líquida de alta eficiência: A fase ~~líquida~~ ^{móvel} apresenta-se no estado líquido, sendo útil para analisar compostos menos voláteis em misturas, como álcoois, açúcares e ácidos orgânicos.

ii) Cromatografia gasosa: fase móvel em estado gasoso, útil para compostos mais voláteis como éteres e hidrocarbonetos. Vale ressaltar que a técnica é tipicamente combinada com espectroscópicas.

TÉRMICAS

As principais análises térmicas a citar são a análise termogravimétrica, útil para avaliar parâmetros como teor de umidade e de cinzas, a análise de calorimetria diferencial de varredura, útil para a análise de transições de fase em polímeros e os testes de combustão, interessantes para a verificação do poder calorífico de biomassas.

