

Questão 1

A análise composicional da biomassa e de seus derivados é de extrema importância para a seleção e desenvolvimento de técnicas de conversão adequadas. Por exemplo, a determinação do teor de ligninas é crucial na otimização da eficiência máxima de um processo de produção de etanol de segunda geração. Nesse sentido, técnicas analíticas de caracterização são utilizadas para identificar, quantificar e caracterizar os compostos constituintes da biomassa e seus derivados, principalmente no que diz respeito à biomassa lignocelulósica, amilácea e sacarínea. Estas técnicas podem ser brevemente fundamentadas a seguir:

(1) TÉCNICAS CROMATOGRAFICAS: A cromatografia baseia-se na identificação de componentes de uma amostra (~~composta~~) com base na separação destes componentes, que por sua vez, ocorre por diferença de afinidade química ou polaridade com relação aos constituintes da coluna cromatográfica: a fase móvel e a fase estacionária. Para o caso da cromatografia líquida de alta performance (HPLC), a fase móvel é um solvente. A amostra é injetada na coluna cromatográfica e separada em função entre a fase móvel e a fase estacionária (coluna fixa). Substâncias com maior afinidade com a fase móvel irão percorrer a coluna mais rapidamente e chegarão primeiro ao detector, sendo identificadas e quantificadas com base em uma biblioteca de padrões. Os componentes (~~mais~~) com maior afinidade com a fase estacionária percorrerão a coluna mais lentamente e chegarão mais tarde ao detector, também sendo quantificados por meio dos mesmos. Detectores como o detector de índice de refração (RID) são muito utilizados acoplados ao HPLC. Esta técnica é muito utilizada para determinar o perfil de açúcares da biomassa (carboidratos e açúcares monoméricos), e é utilizada para substâncias de alto peso molecular, polares, e tipicamente iônicas. De maneira similar, a cromatografia gasosa (GC) é também utilizada para quantificar ácidos orgânicos, produtos de hidrólise, arímbios de fermentação (como furfural e hidroximetilfurfural), compostos de

D33

118

e bio-óleos da pirólise. O funcionamento do GC segue o mesmo princípio do HPLC, mas neste caso a fase móvel é um gás inerte (como o He). GC pode ser acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC-MS), que permite quantificar substâncias de uma amostra com base em um espectro de massas. GC é indicada para analisar substâncias que sejam estáveis termicamente, apolares e com baixos pesos moleculares. UPLC (Cromatografia líquida de ~~alta~~ ultra-performance) é usada para detectar o teor de ácidos graxos em biomassa oleaginosa, e possui maior resolução devido a uma maior pressão interna e redução de diâmetro da coluna.

(2) TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS: São técnicas que se baseiam na incidência de uma radiação sobre uma amostra, permitindo identificar a estrutura química desta amostra a partir da sua interação com a radiação, traduzidas em frequência e comprimento de onda da luz. Podem-se citar o FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), o NIR (Near Infrared Spectroscopy) e o DRIFT como técnicas utilizadas para caracterização da biomassa, principalmente em termos de teor de ligninas (região S/G), produtos de fermentação, derivados poliméricos, etc. Ainda, a espectroscopia UV-VIS é utilizada para determinar o perfil de açúcares redutores na biomassa lignocelulósica, de maneira indireta, acoplado às técnicas de DNS (ácido dinitrosalícílico) e Reação de Somogy. No DNS, açúcares redutores (como a glicose) reagem com o DNS quando um composto alarompado ($\lambda = 540\text{nm}$), que é quantificado utilizando uma curva de calibração de glicose utilizando medidas de absorbância no UV-VIS. Este método é utilizado principalmente para avaliar o teor de hidratos da celulose/hemicelulose e eficiência de processos fermentativos.

(3) TÉCNICAS TÉRMICAS: Caracterizam a biomassa e derivados de acordo com seu comportamento mediante aquecimento/resfriamento. DSC (Differential Scanning Calorimetry), por exemplo, caracteriza uma substância baseada em sua absorção ou liberação de energia mediante aquecimento ou resfriamento. TGA

(Thermal Gravimetric Analysis) caracteriza a amostra em termos de perda de massa a partir de pontos térmicos. Ambas duas técnicas podem ser utilizadas para caracterizações da lignina e principalmente para caracterizações de produtos derivados da biomassa, como resinas, polímeros, etc. A pirólise acoplada a GC-MS ou acoplada a MBMS (cromatometria de massas acoplada a função molecular) também são técnicas térmicas utilizadas para avaliar a composição e o teor de lignina, principalmente para determinar os resíduos S/G (Syringil-guaiacol) (unidades da lignina).

(4) TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS: Baseiam-se na incidência de radiação em uma amostra, relacionando a massa da amostra com a quantidade de íons gerados pela amostra a partir da incidência da radiação (relação massa/carga). Esta técnica é geralmente acoplada ao GC, ou pode ser utilizada para quantificar metabólitos da biomassa por técnicas metabolômica. Também pode ser utilizada para determinação do teor S/G da lignina quando combinada com a pirólise (py-GC-MS ou py-MBMS).

Juntamente com as técnicas espectroscópicas, a difração de raios X (DRX) é utilizada para determinação de cristalinidade de biomassa lignocelulósica (celulose).

O National Renewable Energy Laboratory (NREL-EUA) padronizou e publicou uma série de procedimentos analíticos para a caracterização da biomassa e seus derivados, conforme apresentado a seguir:

(1) Análise composicional da biomassa: Caracterizações da fração de sólidos totais, umidade, teor de extrativos (açúcares não estruturais e outras substâncias orgânicas), teor de proteínas (métodos de determinação do teor de nitrogênio como combustão ou métodos de Kjeldahl), perfil de lignina e perfil de açúcares. Frações de sólidos, água e extrativos é baseada em gravimetria.

(2) Teor de amido. O teor de amido é determinado por hidrólise enzimática + HPLC-RID. Utilizam-se enzimas como α -amilase e α -glucoamilase

DBB

MB

para hidrolisar o amido. A detecção e quantificação é feita por HPLC-RID. O grau de hidrólise do amido é expresso por dextrose equivalente (DE = açúcares redutores / peso seco total). Quanto maior ~~o~~ DE, maior o grau de hidrólise. Açúcares redutores também podem ser expressos ~~em~~ e quantificados por DNS (conforme o pleocro anteriormente).

(3) Perfil de açúcares. Segundo o NREL, o perfil de açúcares de matéria-prima sacarínea, lignocelulósica e amilácea é determinado por processos envolvendo hidrólise e quantificação por HPLC-RID dos açúcares monoméricos liberados na hidrólise. Substâncias indesejadas de fermentação formadas, como o furfural ou hidroxiacetilfurfural (HMF) também podem ser detectadas por HPLC-RID. Para isso, sua produção é forçada também a partir de hidrólise.

(4) Teor de lignina: Determinado por técnicas espectroscópicas como o FTIR, mas mais comumente por pirólise-GC-MS ou pirólise-MBMS, que permitem quantificar a região S/G (siringil/guaiacol) por meio de integrações de picos no espectro de massas. Lignina e seus derivados podem também ser caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN), que também permite calcular a conversão de processos químicos envolvendo a lignina.

Os produtos derivados da conversão da biomassa podem ser caracterizados por:

a) Biocombustíveis, como o etanol = HPLC-RID, conversão do processo também pode ser medida por DNS.

b) Polímeros (glicerol, sorbitol, xilitol), HMF e furfural = HPLC-RID

c) Polímeros e urinas = RMN, DSC, TGA, FTIR

d) Gás de síntese = GC/MS

e) Pre-óleos da pirólise = GC/MS

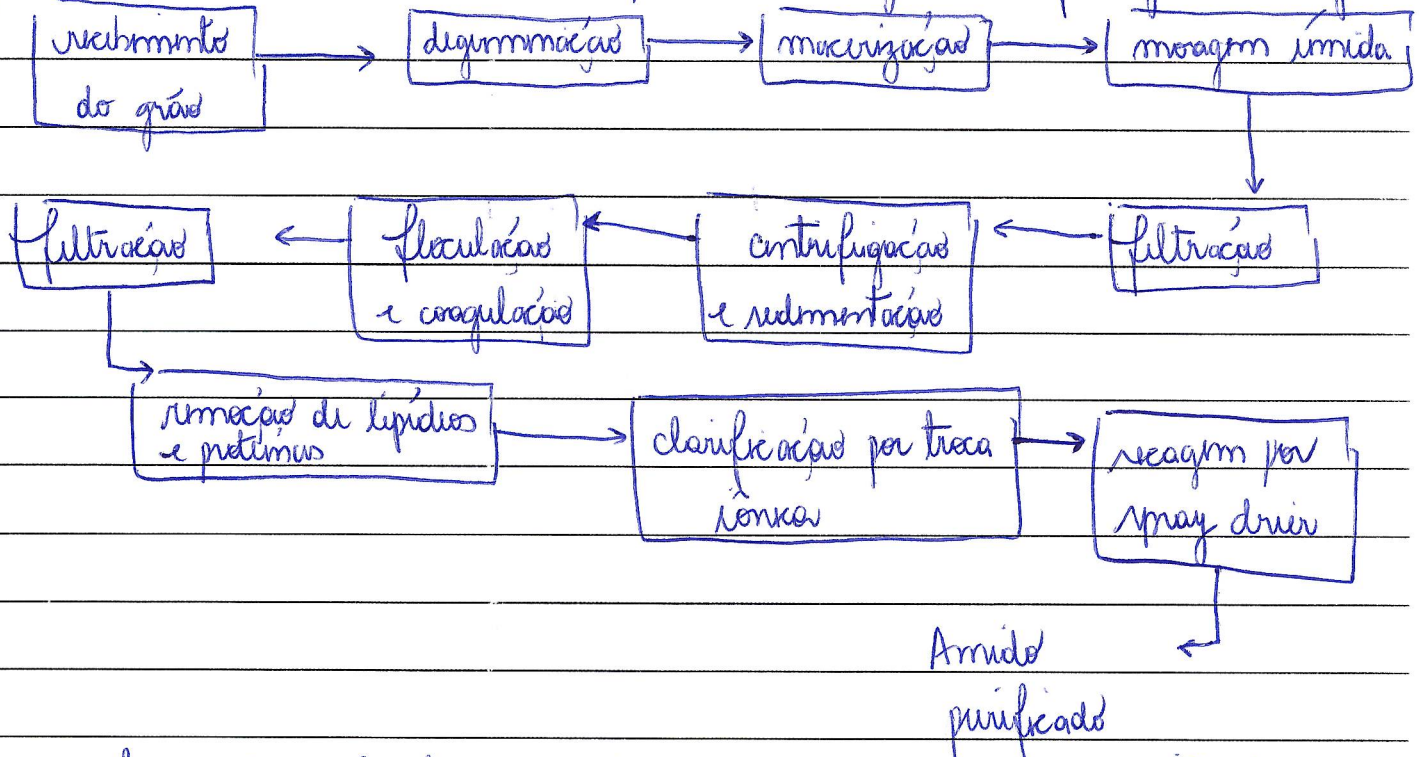
Teor de cinzas das biomassas é também determinado via gravimetria. Formação dos nitratos é etapa prévia mandatória para determinação de perfil de açúcares e teor de lignina.

Questão 2

Matérias-primas amiláceas podem ser encontradas em fontes vegetais como raízes e tubérculos (como a mandioca e a batata), e em cereais (como o milho, o arroz e o trigo). O amido é um polissacarídeo correspondente à reserva vegetal (fonte de energia das plantas), e possui um papel para as plantas semelhante aos glicogênios para os animais. Diferente dos açúcares simples, como a glicose, frutose e maltose, ele é o carboidrato mais predominantemente sintetizado pela fotossíntese nas plantas.

O amido é constituído de dois polissacarídeos principais: a amilose, que corresponde de à cadeias lineares de glicose polimerizada, e a amilopectina, que corresponde a cadeias ramificadas. O empacotamento destes dois polissacarídeos origina os grânulos de amido, que são moléculas e acumulados quantitativamente pelas plantas através de enzimas.

O processo de obtenção e purificação do amido, dado como exemplo, como fonte de biomassa amilácea, o milho, pode ser visualizado no fluxograma a seguir:



Diferente da purificação, o amido passa por um processo de gelificação, onde ele é aquecido na presença de água, formando uma pasta, e depois resfriado, formam-



do um gel. Neste processo, há um inchamento dos grânulos de amido e um processo unidirecional de divergência das cadeias a nível molecular, onde o amido perde sua birrefringência. Este processo depende do teor de amilose e amilopetina no amido. Tubérculos, que possuem maior teor de amilopetina, geram géis menos viscosos e menos firmes, quando comparados aos ~~exceção~~ cereais. A gelificação do amido é uma etapa mandatória para posterior hidrólise.

Janela do processo de purificação: para os tubérculos e raízes, o processo de maceração é substituído por cozimento. O processo de remoção de lipídios e proteínas é feito mediante a utilização de enzimas, como lipases e proteases.

A conversão dos amidos envolve técnicas químicas e bioquímicas.

O amido na ausência de processo de hidrólise pode ser utilizado industrialmente na área de alimentos e para a constituição de resinas e plásticos. Processos químicos de conversão, como a oxidação dos amidos, tem por intuito a redução de seu peso molecular. A esterificação dos amidos, com a inclusão de grupos funcionais fosfato e acetato, é utilizada para aumentar sua solubilidade e diminuir a viscosidade do gel formado. A reticulação dos amidos, utilizando ácidos cítricos e hipoclorito de sódio, tem por intuito ~~o~~ o aumento de sua resistência mecânica para a fabricação de plásticos aplicados à área biomédica, por exemplo.

Para além destes processos que não envolvem a hidrólise do amido, podem-se citar processos que a envolvem, como listado a seguir:

(1) Hidrólise química dos amidos. A hidrólise química dos amidos tem por intuito a quebra das cadeias de amilose e amilopetina em açúcares menores, como os destreose, maltose, glicose e frutose. Para isso, aplicam-se ácidos minerais, como o HCl e o H_2PO_4 . A quebra das cadeias neste caso ocorre de maneira randômica, dada a baixa seletividade dos catalisadores ácidos. Análogamente, também podem-se utilizar bases para esta hidrólise, como a NaOH ou KOH.

(2) Hidrólise enzimática: Como enzimas são muito seletivas, a hidrólise do

amíde via enzimas origina cadeias de tambores muito semelhantes. Enzimas como as α -amilases conseguem hidrolisar o amido em dextrinas (oligômeros de até 10 cadeias de glicose) depois da gelificação. Em seguida, a adição de enzimas como a glicoseamilase viabiliza a hidrólise das dextrinas em açúcares monoméricos, como a glicose e a ~~frutose~~ maltose. Este processo também pode ser realizado através da inoculação do amido com um meio contendo microrganismos produtores destas enzimas, como é o caso do malte da cevada (que consiste na cevada germinada, granulada e desidratada). Este processo é muito utilizado em cervejarias.

(3) Produção de dextrinas. Dextrinas são muito utilizadas na indústria de alimentos como espessantes e adesivos. As dextrinas com $DE = 5$ possuem textura semelhante a gelatina, sendo muito utilizada em sua substituição. As dextrinas, como a maltodextrina, são produzidas através de hidrólise enzimática.

(4) Fermentação. Aos açúcares simples oriundos dos processos de hidrólise, diversos produtos podem ser obtidos via fermentação. O etanol do milho, obtido a partir da fermentação da glicose com a levedura *Saccharomyces Cerevisiae*, é, por exemplo, a rota produtiva principal de bioetanol nos EUA. Para além do etanol, outros produtos podem ser obtidos a partir de processos fermentativos dos açúcares monoméricos derivados dos amiláceos, como o ácido succínico, málico e fórmico, butanol, acetona, ácido láctico, ácido levulínico, etc.

(5) Obtenção de xarope de alta frutose. O xarope de alta frutose é muito utilizado na indústria de alimentos para atuar como adoçante. Sua produção é baseada na atuação da enzima *isomerase* na glicose, que a converte em frutose, seguida de purificação.

(6) Conversão química da glicose para produção de produtos de interesse industrial. A glicose proveniente dos amiláceos pode passar por diversos processos químicos para a produção de diversos commodities e especialidades químicas. Entre estes processos, podem-se citar:

DBB

15

- a) Hidrólise ácida da glicose (catalisada por HCl), para a produção de hidro-
ximetilfurfural (HMF), que por sua vez pode ser oxidado a ácido furano-carbox-
bóico (FDCA), um building block da indústria química, segundo o NREL;
- b) Hidrogenação da glicose para produção de sorbitol (catalisada por Ni de
Raney), que também é um building block da indústria química.

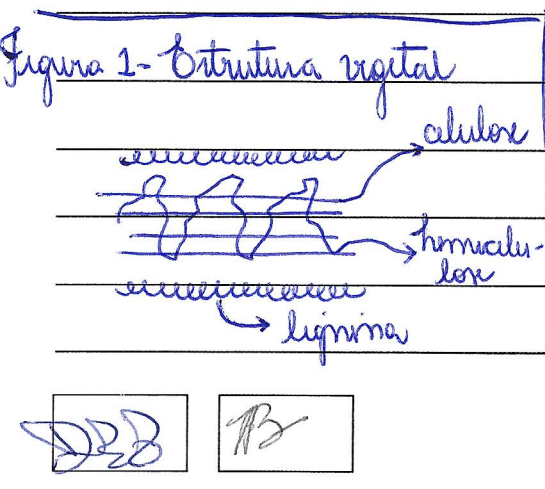
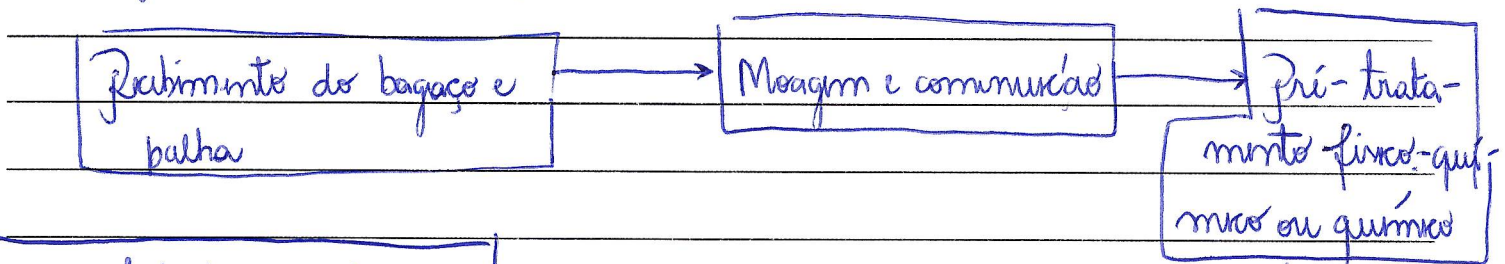
FDCA → Hidrogenação catalítica pode produzir o THF,
GBL (g-butanolactona)
Aminação reductiva produz piridolona (monômero para
síntese de Nylon)

Sorbitol → Hidrogenação processa sorbitol em etileno-glicol, propeno-
diol, propano-glicol (monômeros e polímeros; solventes)
Processo de Reichstein processa sorbitol em ácido ascó-
bico (vitamina C, química fina).

Como conclusão, o processamento da matéria prima amilócea dá origem
a uma série de produtos de interesse para indústria alimentícia e principalmente
química, no contexto de biorrefinarias, desde produtos intermediários para
síntese (bloco-constructores), quanto em polímeros, resinas e produtos de química
fina.

Questão 3

A biomassa lignocelulósica corresponde à estrutura vegetal das plantas (assim como carboidratos correspondem à reserva energética). Por este motivo, entende-se a biomassa lignocelulósica todos os resíduos de biomassa vegetal correspondente a cascas, caules, folhos, bagaços e palhas, ou seja, tudo aquilo que se relaciona com a estrutura vegetal das plantas. A biomassa lignocelulósica é constituída por dois polissacarídeos: a celulose, um homopolissacarídeo de glicose, semicristalino, que corresponde aos interiores dos núcleos da estrutura vegetal; e a hemicelulose, um polissacarídeo de glicose e pentoses, que envolve os núcleos celulósicos. A celulose é a porção majoritária da biomassa lignocelulósica (40-50%), ainda, esta biomassa é constituída de lignina (15-20%), que é considerada a maior fonte renovável de compostos aromáticos. A lignina é formada de unidades fúndicas de hidroxifenil (H), metil (S) e guaiacil (G), e seu processamento é desafiador, do ponto de vista de biorrefinarias, devido à sua complexidade composicional. Um exemplo comum de matéria-prima lignocelulósica é o bagaço e palha de cana, resíduos de biorrefinarias sacaríferas, que não são utilizados para a produção de etanol de 2ª geração. O processo de obtenção e pré-tratamento para o caso destes resíduos segue o diagrama de blocos a seguir:



fonte de glicose

Obtensão dos polissacarídeos

O intuito do pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica é romper as microfibrilas da parede celular (Figura 1), expondo o núcleo celulósico para facilitar o posterior processo de hidrólise; reduzir a cristalinidade da celulose e hidrolisar a hemicelulose, tornando-a solúvel em meio líquido. Ainda, visa desintegrar a lignina, iniciando sua depolimerização. Estes pré-tratamentos podem ser:

(1) Físico-químicos, como o ultrassom, microondas, que induzem poros na superfície da parede celular, expondo o núcleo celulósico;

(2) Extrativos, utilizando solventes orgânicos (organo-sól), líquidos iônicos, fluidos supercríticos, que geralmente originam uma corrente líquida contendo hemicelulose e açúcares derivados, e uma sólida, constituída de fibras de celulose e lignina;

(3) Químicos, utilizando ácidos ou bases; estes métodos são eficientes para hidrolisar a hemicelulose, mas geram etapas de neutralização downstream e geram inúmeros subprodutos de fermentação, como o hidroxiacetil-furfural (HMF) e o furfural;

(4) Processos enzimáticos, utilizando fungos lignolíticos, ou um processo de hidrólise e sacarificação simultâneos, reduzindo o teor de subprodutos gerados. Neste caso, utilizam-se leveduras para fazer a fermentação;

(5) Processos térmicos, como a oxidação úmida e o processo hidrotérmal.

O processo mais utilizado como pré-tratamento é a explosão de vapor (método físico-químico), onde uma corrente de alta pressão de vapor é inserida na biomassa. Uma súbita diminuição da pressão desintegra a parede celular, expõe o núcleo celulósico e depolimeriza a hemicelulose.

Após o pré-tratamento, a fração contendo celulose é hidrolisada com ácidos, bases ou enzimas, para a produção de glicose. Hidrólise ácida produz HMF, que pode ser separado por adsorção ou extração, para não inibir

processos fermentativos.

* Processos de conversão da glicose e pentoses:

A glicose pode ser fermentada com microrganismos para produção de diversos tipos de produtos, como o etanol de 2ª geração, ácidos láctico, ácido succínico, ácido levulínico, butanol e acetona.

Além disso, a hidrólise ácida da glicose produz o HMF (building-block), e a das pentoses produz furfural. Ambas substâncias são utilizadas como intermediárias para a produção de diversos compostos, como o PDA, pivalidona, THF, γ -butirrolactona, polímeros, rummas, etc.

A hidrogenação da glicose e xilose com Ni de Raney gera sorbitol e xilitol, também utilizados para síntese de etilenglicol, propenediol, propileno glicol, mesosorbídeo, ácido ascórbico, etc.

Do etanol, podem-se produzir etileno (commodity) a partir de reações de desidratação. Portanto, celulose e hemicelulose dão origem a diversos produtos de interesse industrial no contexto de biorrefinarias.

O processo de hidrólise básica da celulose é conhecido como processo Kraft, muito utilizado na indústria de papel e celulose, e é capaz de iniciar a depolimerização da lignina.

* Processos de conversão da lignina

A lignina é uma parcela de biomassa lignocelulósica de grande interesse industrial, visto que a partir dela podem-se sintetizar diversos compostos aromáticos. A depolimerização da lignina com catalisadores de Co ou Ni dá origem a unidades fenólicas que podem ser posteriormente derivadas para a produção de BTX (benzeno, tolueno, xileno). Essa depolimerização pode ser realizada também utilizando fungos lignolíticos, entretanto, não é tão eficiente. A hidrogenação da lignina dá origem aos ácidos vanílicos



e volatiliza, que por sua vez é um commodity na indústria química.


Para além das técnicas químicas e bioquímicas de conversão da matéria-prima lignocelulósica, técnicas termoquímicas de conversão têm grande relevância industrial. São elas:

(1) Combustão. A partir da queima da biomassa lignocelulósica com O_2 , gases quentes gerados na combustão são utilizados para geração de vapor em caldeiras industriais, gerando energia necessária para o movimento de diversas operações unitárias.

(2) Pirólise rápida. A pirólise rápida também pode ser utilizada como um pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica para facilitar o seu transporte e processamento. Na pirólise rápida, a biomassa é queimada na ausência de O_2 (a 600-700°C), de forma rápida (minutos), para evitar o craqueamento do vapor ou bio-óleo formado. Nesse processo, a biomassa tem que assumir diâmetros muito pequenos (mm) para evitar a transferência de calor instantânea, requerendo processamento mecânico prévio. Neste processo, o bio-óleo é o principal produto gerado. Este tem enorme interesse industrial visto que é fonte de BTX e pode ser utilizado como combustível.

(3) Pirólise branda: interrompe-se a pirólise nos primeiros eventos endotérmicos, atingindo temperaturas mais brandas. O produto formado é um intermediário do carvão vegetal, e possui um ótimo poder calorífico. Esta técnica também ocorre em ausência de O_2 e é chamada de torrefação.

(4) Pirólise lenta (carbonização): Nessa pirólise, não há requisitos de tamanho para a matéria-prima lignocelulósica. O tempo de residência é maior (horas), e o principal produto formado é o carvão vegetal. Este pode ser utilizado em substituição ao carvão mineral para a redução de minérios de ferro em siderúrgicas, por exemplo, ou para redução de solos para requerimentos de carbono ou nitrogênio, dada sua alta área superficial para adsorção.



(5) Gaseificação. A gaseificação envolve uma química com O_2 e vapor de água, podendo ser catalisada por metais, por exemplo (Ni, Cu, Al). O produto principal da gaseificação é o gás de síntese ($CO + H_2$), de enorme interesse industrial para a síntese de parafinas e olefinas, a partir do processo de Fischer-Tropsch, e para a produção de metanol, um commodity da indústria química. Diz-se que o gás de síntese é a celulose, no contexto de bio-refinarias, possuem a mesma relevância da nafta no contexto de refinaria de petróleo.

Para além da síntese de olefinas e parafinas a partir do gás de síntese, o hidrogénio decorrente da gaseificação também pode ser utilizado no processo Haber-Bosch (produção de amónia). Ainda, o gás de síntese pode ser utilizado para geração de energia.

Como conclusão, as bio-refinarias de lignocelulósicos possuem grande complexidade industrial, devido aos inúmeros produtos que podem ser obtidos a partir desta fonte de biomassa. Elas também realizam o desenvolvimento de processos integrados, como a geração de energia a partir de resíduos gerados durante o seu processamento.

Os processos fermentativos envolvidos podem ocorrer via fermentação em estado sólido ou fermentação submersa, com uma série de microrganismos. O melhoramento genético destes microrganismos constitui um dos maiores focos da sustentabilidade em biorrefinarias, com o intuito de aumentarem a conversão de processos bioquímicos, diminuir o tempo de residência dos reatores de fermentação, e aumentar a resistência destes microrganismos às substâncias inibidoras da fermentação.

Processos de produção de parafinas e olefinas a partir do gás de síntese (Processo de Fischer-Tropsch) envolvem a utilização de catalisadores metálicos.

