

Questão 2 - Produtos Amiláceos

Antes de discorrer sobre processos e conservação de biomassa Amilácea, é importante contextualizar e definir o que é biomassa.

2.1 Definição de Biomassa: O que é Amiláceo??

Não há um consenso em relação a uma única definição para biomassa, entretanto, as definições mais citadas são:

(i) "Biomassa é matéria-prima renovável que pode ser utilizada na produção de energia, e portanto, consiste em produtos agrícolas, algas, resíduos da agro-indústria e resíduos sólidos urbanos." Esta primeira definição é atribuída ao IEE (Institute of Energy and Environment).

(ii) "Biomassa é qualquer matéria-prima orgânica, não-fossilizada, que pode ser usada na produção de energia, insumos e produtos químicos sem alterar o balanço de carbono da atmosfera. Em suma, o CO_2 (dióxido de carbono) produzido e gerado pela biomassa não é contabilizado para o efeito estufa. (CO_2 biogênico)". Esta segunda definição é atribuída ao Parlamento Europeu ~~antes~~ que estabeleceu esta definição para atender ao Acordo de Paris (2005).

Então, a definição mais brilhante sobre biomassa é apresentada por SING (2006), no livro "Biomass and Environment" que diz:

(iii) "Biomassa não mais é que moléculas de CO_2 biofixadas por vegetais ~~e outros~~ através da fotossíntese."

Estas demonstrações de definições tão diferentes resulta que há vários tipos, e em diferentes formas, de biomassa.

A classificação ideal é estruturar em biomassa produtiva e biomassa improdutiva. A primeira, é agrupada em biomassa terrestre e biomassa aquática. Já a segunda consiste em resíduos sólidos e origem animal.

No grupo de biomassa aquática existem algas, microalgas, fitoplâncton e outros. O interesse, neste momento são as biomassas terrestres produtivas, que, finalmente, podem ser estruturadas em 4 (quatro) grupos.

1- Amiláceas: Biomassa constituída por polissacarídeos de glicose.

2- Sacaríneas: Biomassa rica em dissacarídeos de glicose.

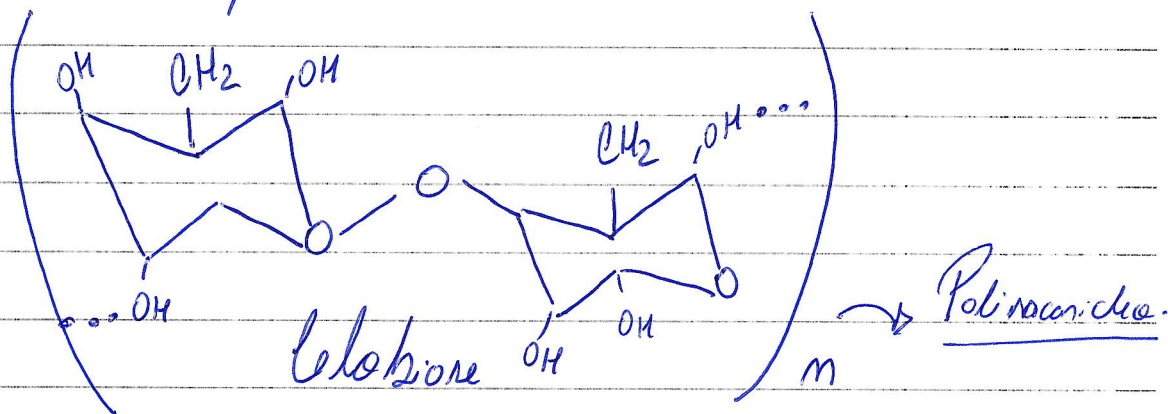
3- Oleaginosas: Biomassa com elevado teor de óleos

e ácidos graxos.

④ Lignocelulósicas: Biomassa constituída pela propen-
ção de Lignino, Hemi-celulose e celulose.

2.2 A biomassa Amilócea: Quem não?

As amiláceas não são ricas em dinucleotídeos de glicose, também chamados de ~~celulose~~ celobiose. A fórmula química do celobiose é apresentada abaixo:



A estrutura e/ou classificação das Amiláceas são:

- a) ~~em~~ Cereais: Milho, Amiz, Trigo.
- b) Raízes: Mandioca.
- c) Tubérculos: Batata, Inhame.

O milho, em especial, é a amilécea que tem maior importância econômica. Nas Estados Uni

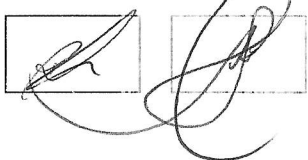
dos da América, o milho é usado para produção de etanol, usado na indústria alimentícia e ~~com~~ destinado para ração. No Brasil, a produção de etanol vem tipicamente do amido-de-~~açúcar~~, consolidando como base da indústria álcool-química.

Voltando a biomassa amilácea, o milho após colheita (tipicamente mecanizada) é limpo e removido de impurezas grossas por esteiras vibratórias (Exemplo: terra, pedras, galhos). Em seguida, o milho sofre a remoção da palha e debulhamento.

Existem um grande variedade de milho, mas em todos os tipos, há a geração de enormes volumes de resíduo atribuído ao rebugo de milho. Este resíduo, quando implementado ao conceito de Economia Circular, é processado, e sendo utilizado como matéria-prima em outros setores.

Seguindo a rota de milho, a biomassa é hidrolizada, tipicamente com hidrólise enzimática para disponibilizar a glicose. Após a hidrólise, a mistura rica em glicose é fermentada.

Quando a fermentação é direcionada a produção de etanol, isto é, uso de microrganismos que metabolizam o ~~etanol~~ glicose em álcool, etanol, construído a chamada rota álcool-química. Contudo, quando o produto desejado não é o etanol, como: Ácido Láctico, Ácido cítrico, Sorbitol ou Ácido Succini-

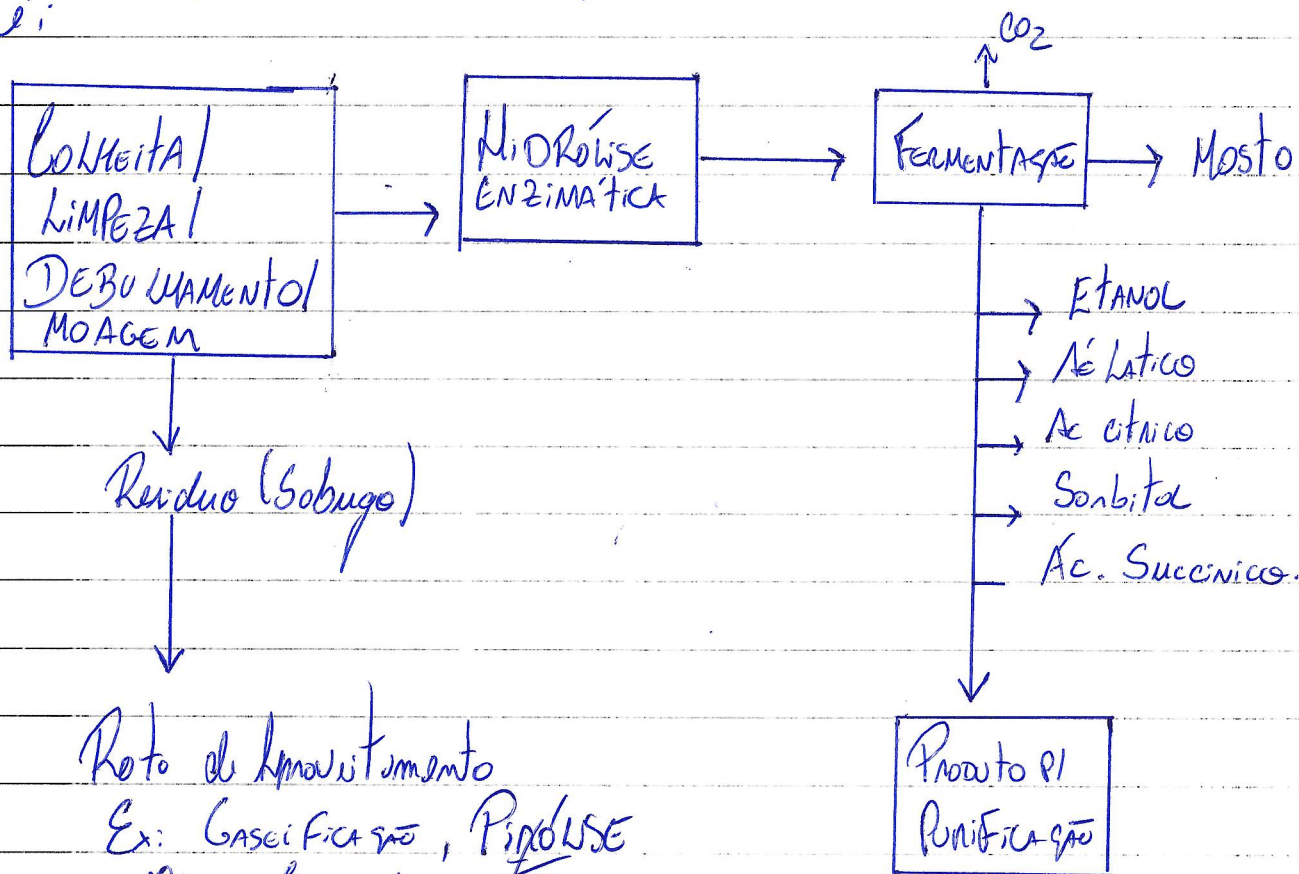


co estes e considerando o rote de microquímica.

As espécies de obda químicas, como ácido lático é matéria-prima para produção de excipientes, precursor de biopolímeros como o PLA. Já o ácido cítrico tem largo aplicação no indústria de alimentos. O Sorbitol é um adoçante de baixa caloria que é metabolizado sem aumentar os níveis de açúcar no sangue.

O Ácido Succínico é uma plataforma química que pode produzir desde reagentes até polímeros biodegradáveis (biopolímeros) como o PBS.

Dessa forma, podemos considerar que a cadeia produtiva de ~~produtos~~ biomassa amiláceas é:

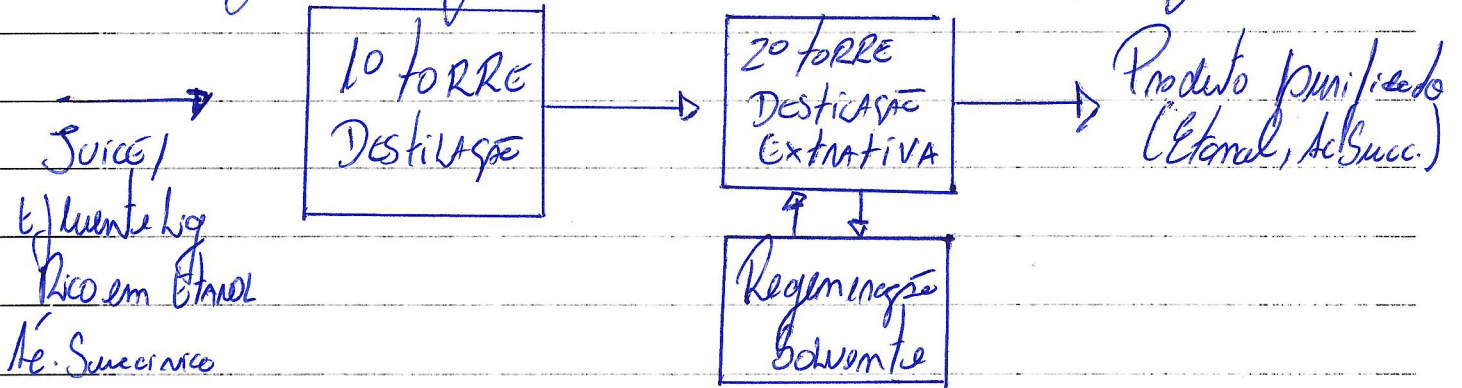


Rote de aproveitamento
Ex: Gaseificação, Pirólise

Obs: Implementar o conceito de Economia Circular

(Handwritten signatures)

O produto do fermentação, após removido o mosto é purificado. Tipicamente a purificação ocorre duas vezes de destilação, onde a primeira produz um efluente de baixa pureza e o segundo torna alcança altas purezas.



A destilação extrativa tipicamente é usada para aumentar a pureza dos produtos. Infelizmente, um custo energético é necessário para regenerar o solvente.

Também podemos considerar um ciclo produtivo para o amoz. Entretanto, a palha e a casca de amoz atuam como resíduos ou insumo do subproduto de milho.

Tanto o Amoz quanto os amilóceos turba-étilos tem ampla e maior aplicação na indústria de alimentos. Portanto, a questão é se limitará o abastecimento apenas o milho.

Questão ③ - Produtos Ligno celulósicos.

Biomassa ligno celulósica compreende a toda biomassa constituída por celulose, hemicelulose e lignina. De modo geral, a biomassa desse tipo são: madeiras (soft e hardwood), bagaço-de-cana-de-açúcar, sobugo de milho, casca e palha de arroz, entre outros.

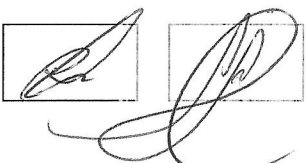
A celulose, um biopolímero de glicose é envolta em uma matriz ~~de~~ ~~de~~ hemicelulose e lignina, que atuam como proteção e lamina física da celulose.

Portanto, é impossível falar de biomassa ligno celulósica sem abordar os pré-tratamentos. Os pré-tratamentos atuam para:

- (i) aumentar a digestibilidade do biomassa
- (ii) Promover um melhor rendimento nos processos de celulose
- (iii) Garantir a remoção de lignina e hemicelulose, quando desejava obter a celulose.

Dessa forma, para falar sobre processos de conversão de biomassa ligno celulósica, temas que considero os pré-tratamentos de hidrólise química e físico-química

a) Hidrólise ~~de~~ Ácida: Pode ocorrer em condições concentrada ou diluída.



b) Hidrólise Alcalina: Uso de solução alcalina como NaOH para remover o lignina.

c) Exploração à Vapor / Steam Explosion: Processo físico de ruptura da biomassa.

d) AFEX (Ammonium Fiber Explosion): Uso de ~~ammonium~~ NaOH para ~~o~~ ~~o~~ aumentar a digestibilidade da biomassa combinado com a exploração a vapor.

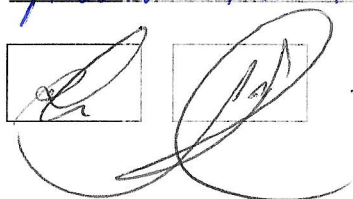
a) Hidrólise Ácida:

A hidrólise ácida tipicamente usa solução de ácidos HCl , H_2SO_4 , ou H_3PO_4 . Os mais comuns são HCl e H_2SO_4 .

Quando a concentração do ácido é baixa, chamamos de pré-tratamento com ácido diluído. Faixa típica de 0,2 ~ 2,5% m/m, com altas temperaturas e longo tempo de residência.

Quando a concentração do ácido é alta, chama-se de ácido forte, com teores de 30 ~ 70% m/m. Neste caso, é possível usar temperaturas moderadas e menor tempo de residência.

A característica deste pré-tratamento é produção não-desejada de HMF (hidroxi metil-furfural) e Furfural, ambas são comercialmente exploradas quando isoladas e puras. Contudo, quando presente no meio de reação da fermentação, atuam como



inibidores, e reduzem significativamente os rendimentos da fermentação.

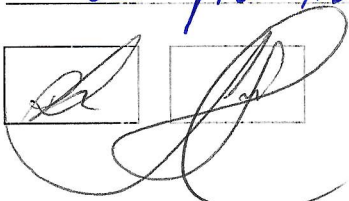
O pré-tratamento com ácido forte é indicado para casaca de madeira, bem como característica da indústria de papel e celulose. Já ~~o~~ pré-tratamento com ácido diluído é indicado para bagos e cascas de madeira.

A utilização de pré-tratamento com ácidos fortes, tipicamente, demanda de uma etapa de neutralização. De modo geral, o uso de ácidos fortes também demanda equipamentos revestidos com material resistente a corrosão.

b) Hidrólise Alcalina:

Este processo usa NaOH de até 30% m/m, para remover a lignina. Especificamente este pré-tratamento é preferível da indústria de papel e celulose por atender um elevado taxa de deslignificação. Existem processos mais específicos do indústria de papel, baseados na hidrólise alcalina, são eles: Processo Kraft e Sulfítico.

A fração hidrolizada tipicamente apresenta celulose de alto grau de pureza, sendo um processo de pré-tratamento ideal para ~~o~~ a aplicação de



como estruturas de celulose, como compostos.

A fração amorfa é praticamente toda removida e a fração líquida tipicamente é apresentada com cor, devido por conta das cromatórias e fenóis presente, o resultado do hidrólise do lignina e hemi-celulose.

e) Explosão a Vapor

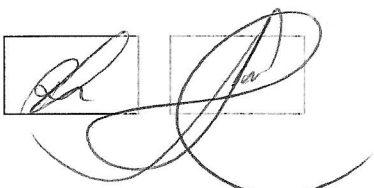
Neste processo a biomassa é submetida a pressão de 10~30 bar em temperaturas de 160~220°C em um vórtice pressurizado com vapor de água.

Em um pequeno ~~tempo~~ intervalo, ocorre a decompressão de quase que instantânea. O resultado é uma biomassa com a matriz rompida e com a celulose disponível para ser digerida. As moléculas de lignina e hemi-celulose quebram suas ligações pela ação física da decompressão.

Também forma HMF e furfural, em proporções moderadas.

d) AFEX

Uma solução de NaOH é adicionada ao vórtice pressurizado de 10~30 bar, o que permite a execução do pré-tratamento em condições de temperatura mais moderadas (60~130°C). Entretanto, no AFEX



o tempo de residência tendo o res de até 60 min.

→ Biomassa pré-tratada: Rota da álcoolquímica.

Considerando a relevância do caso de açúcares, e conseqüentemente o bagaço e palha, a seguir será abordado o rote mundo em biomassa.

A biomassa pré-tratada é disponível para a hidrólise enzimática das levaduras atua como a chamada 1^o produto de Etanol de 2^o geração.

O etanol, produzido a partir do bagaço do caso de açúcares tem extrema relevância no contexto do químico-verde.

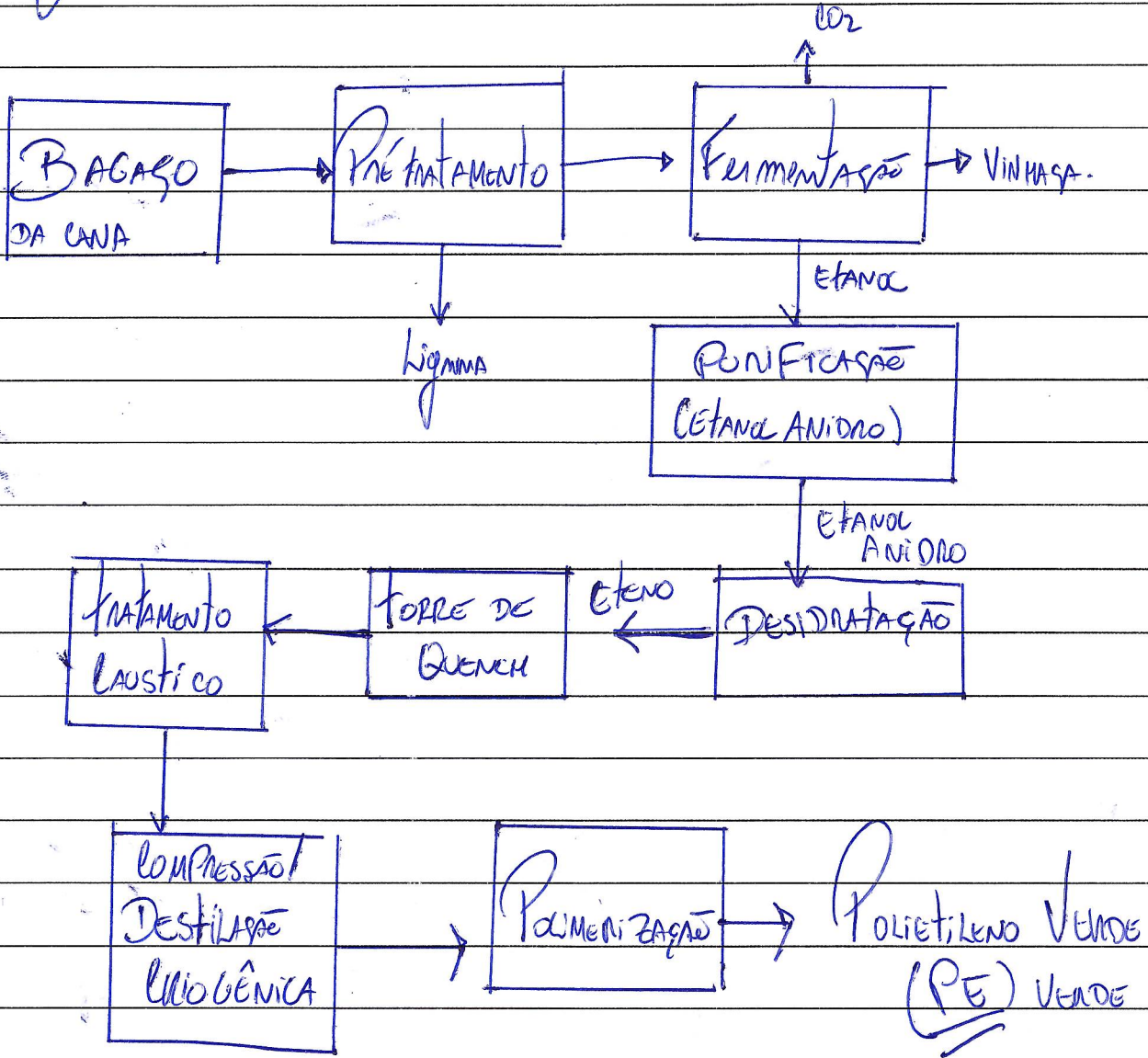
A partir do etanol é possível derivar e produzir o eteno, uma molécula precursora de uma das maiores commodities química do mundo: o Polietileno (PE)

Quando o PE é de origem renovável, como da produção de etanol do bagaço do caso de açúcares, o polímero ganha o nome de PE Verde.

A cadeia de produção do PE Verde é constituída por um complexo químico com base na matéria-prima renovável, chamado de BioREFINARIA



A seguir, um diagrama de produção e conteúdo de custos até a produção de PE Verde.



Quando o biomassa lignocelulósica é pré-tratada, microrganismos capazes de metabolizar simultaneamente C5 e C6 pelo método SHF "Simultaneous hydrolysis and Fermentation", produzem etanol que após purificado é convertido em eteno.



Após o ~~o~~ aquecimento catalítico, o eteno é "lavado" em um tanque de quench para remover os condensáveis. Em seguida, um tanque de soda, com solução de NaOH remove CO_2 e H_2S presente no eteno.

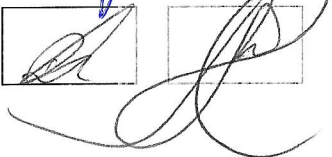
Finalmente, o eteno é comprimido para viabilizar a destilação criogênica e produção de um eteno "grau polímero".

Além do PE verde, é possível utilizar catalisadores específicos para reformar e converter o etanol em propeno, outra commodity química.

Dixando de lado o PE verde, o etanol obtido pela biomassa, lignocelulósica, pode ser ~~o~~ desobrigado até o acetato de etila. Um solvente que pode atuar no indústria de tintas e revestimentos, e até substituir tolueno, Xileno e MEK (Metil-etil-kenona) no indústria de tintas.

Além disso, podemos obter o ácido acético, ~~o~~ um importante químico da indústria alimentícia que funcionalmente é feito em duas etapas (processo oxo).

Recentemente, o nito de valorização do bagaço de cana-de-açúcar para o ~~o~~ sintere (do L-Butanol. Este elemento tem vasta aplicação, como solvente e resinas, mas ganha destaque pela atuação como combustível.



vil e aditivo a gasolina. O 1-butanol é um componente com elevada densidade energética, o que pode sugerir uma incorporação ao combustível de motores ~~de~~ de combustão interna.

→ Densidade energética do Butanol comparado a outras gasolina e etanol.

Gasolina: 32 MJ/L

Butanol 29 MJ/L

Etanol 19 MJ/L.

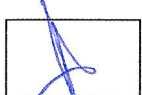
O etanol também pode ser convertido ao 1,3-butadieno por catalizadores de V , Ti , Pd , contudo, as rendimentos são baixos e ainda necessitam de pesquisas para melhorar o desempenho.

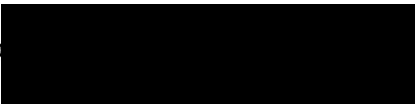
Questão 1 - técnicas de caracterização de Biomassa

As técnicas de caracterização são classificadas em destrutivas e não destrutivas.

A principal técnica não destrutiva é FTIR, o infravermelho converte em emitir um feixe de luz e verifica as vibrações moleculares em comprimento de onda específicas.

Para bio massa lignocelulósica, as bandas





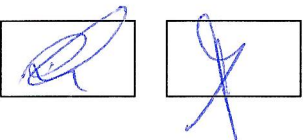
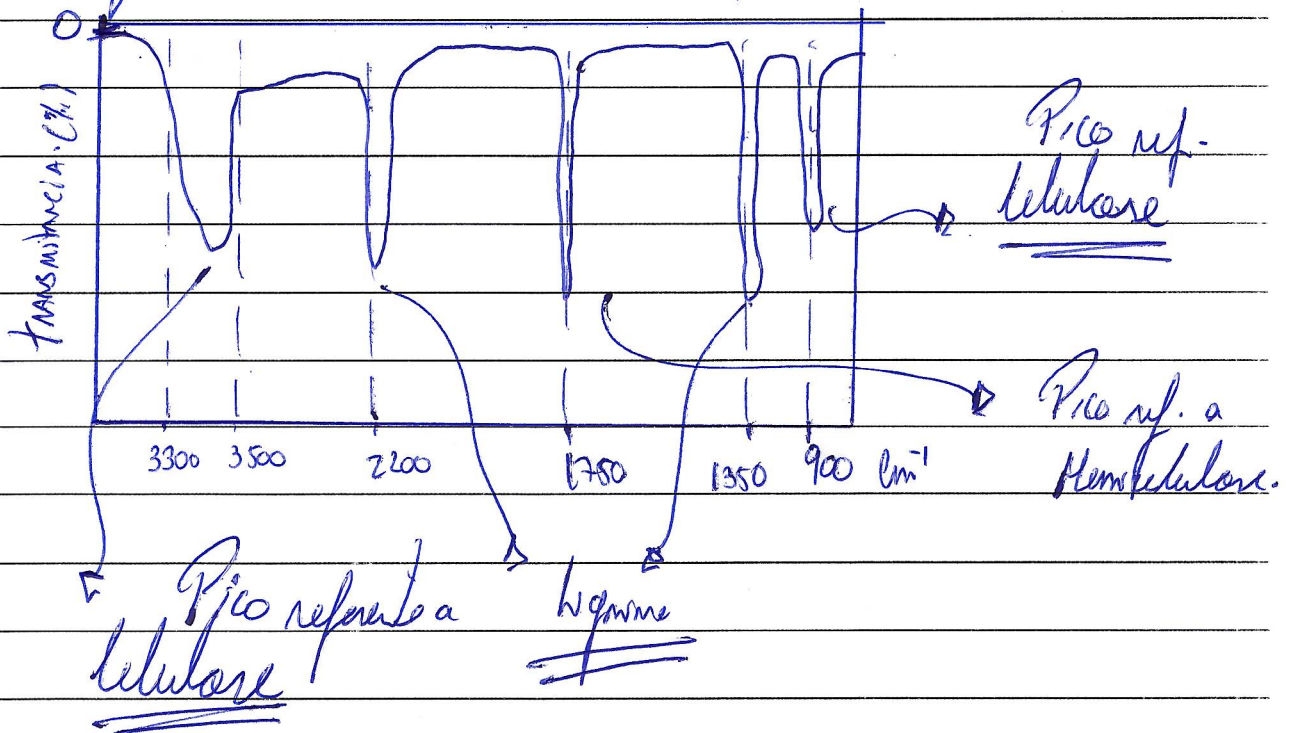
Características de celulose, hemicelulose e lignina

celulose estiramento C-O (900 cm^{-1})
estiramento C ($3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$)

lignina estiramento C=O (1750 cm^{-1})
De AROMÁTICOS C-O (2200 cm^{-1})

Hemicelulose estiramento (1750 cm^{-1})

Portanto, um resultado de infravermelho de uma amostra lignocelulósica, como a seguinte:


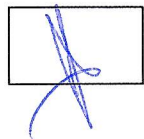


As análises térmicas também são extremamente importantes, uma vez que a conversão termoquímica submetida à biomassa em elevadas temperaturas.

As duas análises térmicas mais importantes são TGA (Termogravimetric Analysis) e DSC (Differential Scanning Calorimetry): tipicamente TGA e DSC operam pelo mesmo equipamento, mas são análises diferentes. No TGA de amostras de biomassa, dois elementos de medidas são requeridos. Em um elemento de medida (popularmente chamado de "panela") não há amostra enquanto no outro é adicionado uma quantidade específica.

O fornecimento de calor é medido em ambos os elementos e a temperatura é ajustada para ser a mesma em ambos. Devido a isso, o equipamento pode calcular as taxas de calor e serem adicionados.

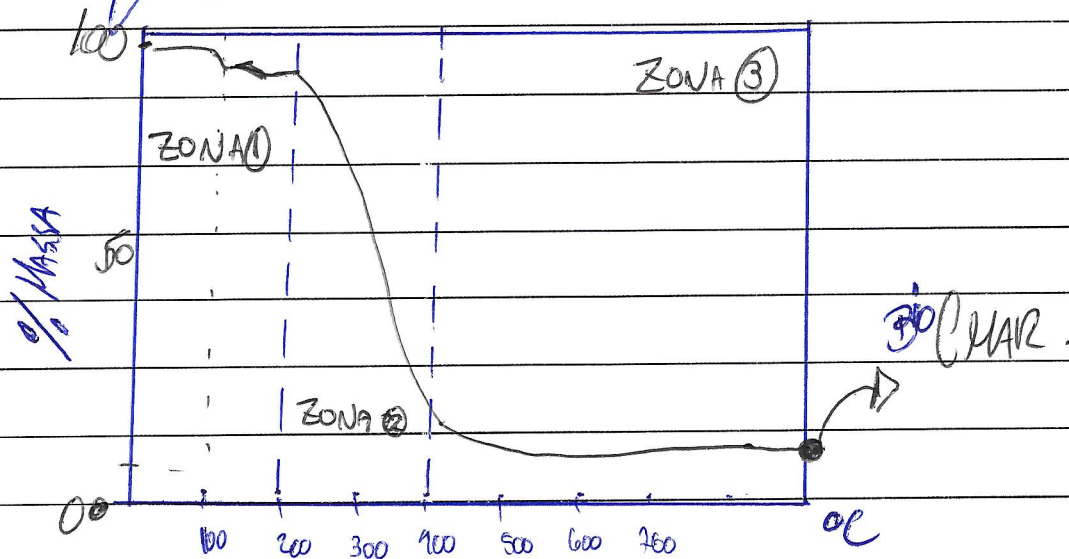
Após executar a análise, o primeiro elemento a ser identificado é a umidade (moisture) que fica retida na biomassa. A umidade produz um pequeno pico de ~~energia~~ demanda de calor, com máxima dos 100°C. Este pico demonstra a umidade sendo liberada da biomassa, portanto, há uma pequena redução na massa total

Em seguida o aquecimento promove a pirólise do lignoma além da volatilização de orgânicos leves contidos no biomassa (Volatiles matter). Isto resulta em uma pequena taxa de decaimento de massa do amostra.

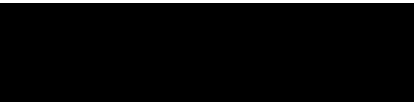
Finalmente, após 200°C até 400°C ocorre o decaimento do lignina e celulose, o que resulta em um brusco decaimento no massa. A lignina e os produtos da pirólise não continuamente degrades durante toda a análise, e majoritariamente identificados após os 400°C.

O Diagrama de perda de massa de TGA do bagaço de cana de açúcar seca:



ZONA 1: Perda de massa pela evaporação de umidade e componentes voláteis.



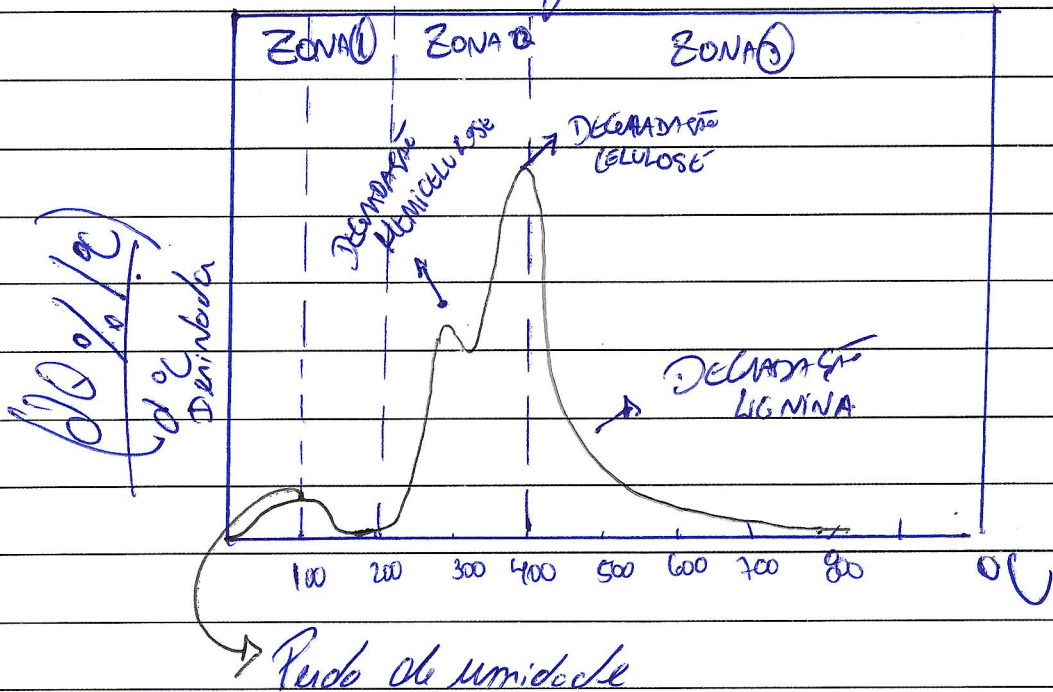
ZONA ① : Degradação da hemi-celulose e celulose + pirólise dos componentes.

ZONA ② : Degradação da lignina e produtos da pirólise.

Até final de análise, apenas bio char (ou bio carvão) é o residual.

Outro gráfico típico é o de derivada da massa e temperatura no ixo x.

Para biomassa bagaço, teremos o do gráfico.



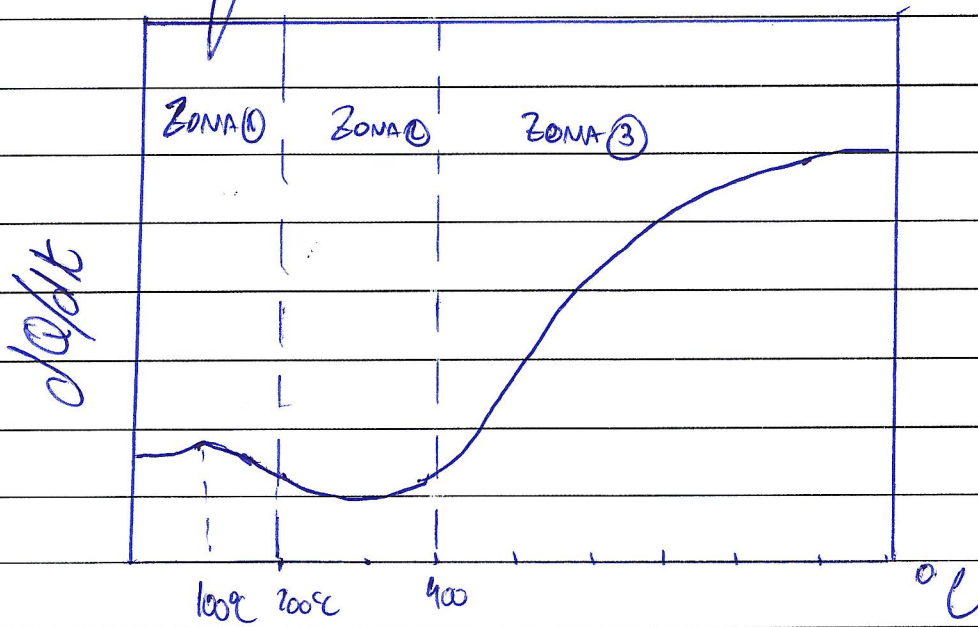
Vejo que a hemi-celulose se degrada primeiro, mas significa que há ocorrência de um "ambiente" mais diognema.

Heh [Signature]

Se o DSC apresenta uma curva típica de derivada, onde a capacidade calorífica pode ser estimada = pela razão da taxa de calor e da temperatura

$$C_p \approx \frac{dQ/dt}{dT/dt}$$

Um diagrama típico consiste em:



→ Outra técnica de caracterização destrutiva é a cromatografia gasosa (GC) que volatiliza as amostras e injeta as moléculas em colunas. As colunas ~~de~~ podem ser polares ou apolares e interagem com as moléculas volatilizadas e retém moléculas de maior

ken

interogação e com maior afinidade.

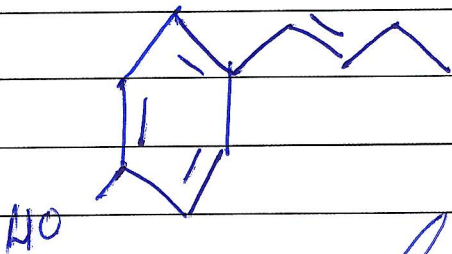
De modo geral, o Cromatograma tem 3 regiões.

- Tempo de Retenção Rápido: Moléculas menores e com baixa afinidade a polaridade da coluna. Permitem-se no início da 0-10 min. Ex: Ácidos orgânicos leves e voláteis.

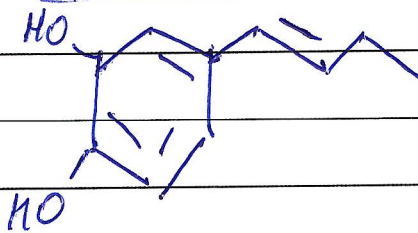
- Tempo de Retenção Moderado: Moléculas de peso molecular moderado e com tempo moderado de afinidade a coluna. Exemplo: HMF, Furfural. (10-20 min)

- Tempo de Retenção Longo: Moléculas de peso molecular alto e com afinidade alta. Ex: Componentes de lignina, como Coniferyl, Cumínico e Sinapíico.

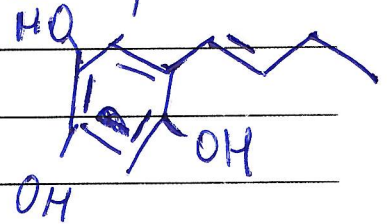
Coniferyl:



Cumínico:



Sinapíico:

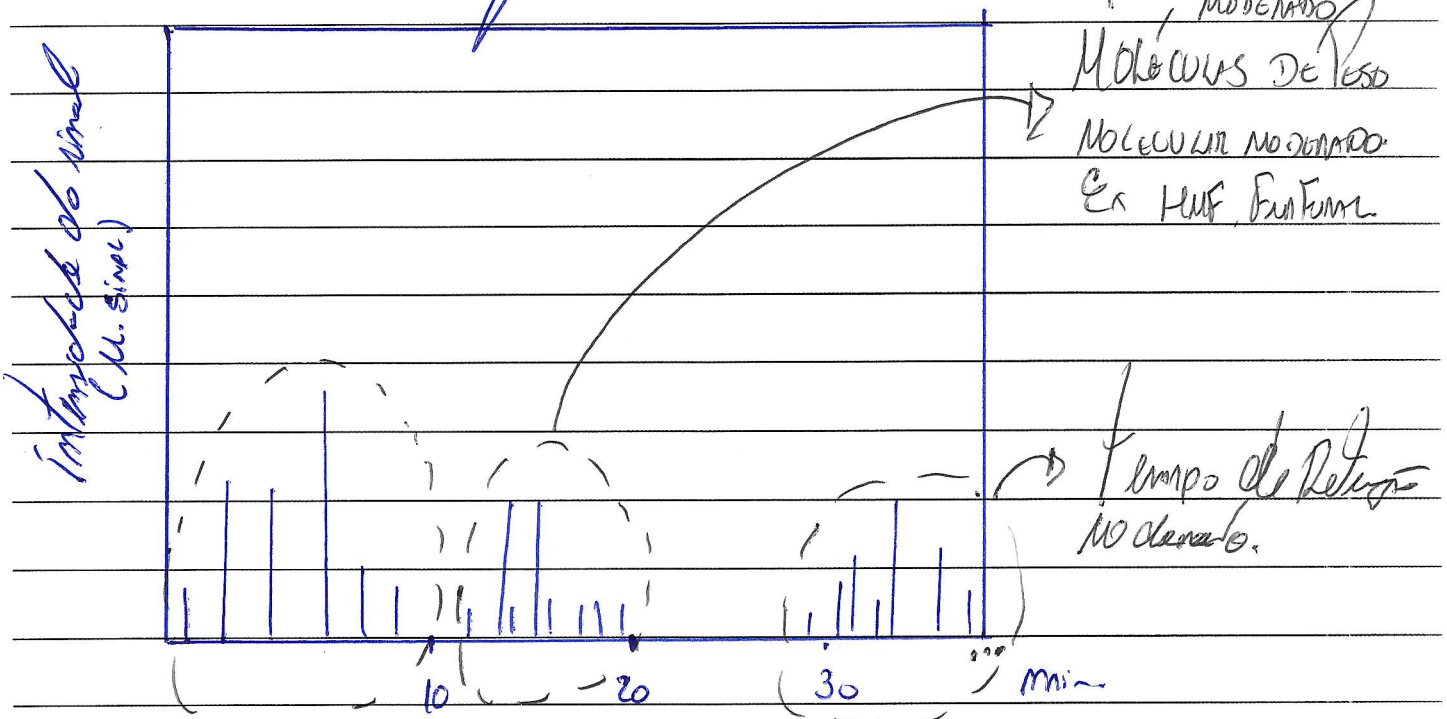


Componentes típicos de lignina com tempo de retenção alto.



Tipicamente os GC's atuam em conjunto com espectrômetro de massa (MS). O conjunto é chamado de (GC+MS).

Um Cromatograma típico.



Tempo de retenção baixo? → Moléculas de peso molecular baixo e sem interação com a coluna
 Ex: Ácidos orgânicos

Por tanto, considerando além do bagaço da cana-de-açúcar, o resultado de uma iso-
 mone eleogimona como a soja e uma
 amilácea como a milho. Tendo resultados
 completamente diferentes dos ilustrados até aqui?

es [Signature]

O teor de lignina contido no rafa e milho é extremamente baixo, o que produzia curvas com ~~baixa~~ ~~degradação~~ pouca ou nenhuma de degradação após os 1000°C na TGA e com elementos identificados principalmente no tempo de retenção baixo da Cromatografia gasosa. (0~10 min)

Só no FTIR, as estimativas referente a lignina praticamente não seriam de grande relevância, uma vez que milho e rafa não contém lignina.

Da mesma maneira, por não haver Hemi celulose no milho e rafa, a curva de TGA não apresentaria o ~~segundo~~ pequeno ombro visto na Biomassa Ligno celulósica. Além de degradação do dióxido de carbono do milho ser rapidamente convertido em CO_2 e H_2O .

Em contra-partida, o rafa apresentaria uma perda de massa muito significativa até os 300°C , uma vez que o rafa contém cerca de 20% em massa de óleo porol em ácidos graxos e óleos.

Após esta temperatura, o rafa basicamente é constituída por cinzas (ASH) que permaneceram na análise.

