

Questão 3:

A biomassa lignocelulósica (como palha de cana, bagaço de cana, sabugo de milho, palha de milho) é constituída principalmente por três compostos: celulose, hemicelulose e lignina. Esse tipo de biomassa vem sendo utilizada para produção, principalmente, de etanol de segunda geração (E2G), ou para geração de ~~com~~ energia a partir da queima. Atualmente, são duas biorrefinarias de etanol de 2ª geração, a Raízen e a GranBio, operacionais no Brasil. Inicialmente essas biomassa são fracionadas nos seus principais constituintes e, posteriormente, são realizados os processos de valorização das frações. No caso dessas empresas, os pré-tratamentos utilizados são tratamento ácido (Raízen) e explosão a vapor (GranBio). No tratamento ácido, H_2SO_4 , HNO_3 , são utilizados sob aquecimento. Inicialmente a hemicelulose é solubilizada, restando na polpa celulose e lignina. Sob condições mais severas, celulose também solubiliza-se, e uma parte da lignina. Assim, a Figura 1 esquematiza o procedimento.

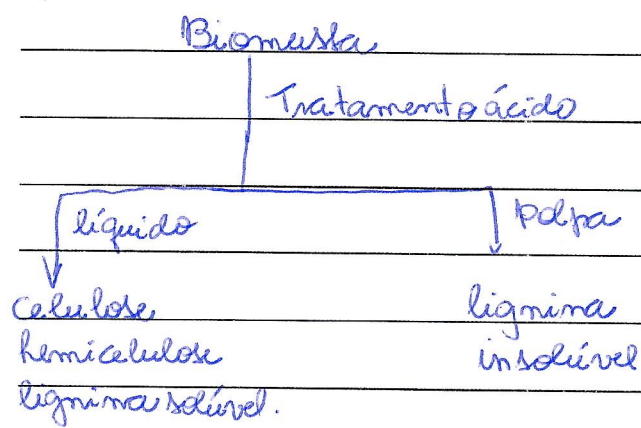


Figura 1. Tratamento ácido e suas frações.

Processo de filtração separa a fração sólida da fração líquida. A lignina insolúvel, apesar de ter grande potencial para produção de compostos químicos de alto valor agregado, continua sendo queimada para geração de energia. Segundo dados recentes, apenas 0,1% ^(total) da lignina é valorizada. As empresas GranBio e Suzano

10/11

1

Raizen

estão trabalhando em diferentes projetos. A ~~Priscilla~~ estabeleceu projeto com uma empresa holandesa - Vercora, e a Suzano estuda aplicação da lignina (projeto EcoLig). A lignina é constituída por aromáticas oxigenadas que podem ser utilizadas para produção de polímeros, borrachas, tintas, entre outros. Mais adiante, falaremos sobre os métodos de conversão.

A fração contendo a celulose e hemicelulose são utilizadas para o processo de produção de etanol. Neste processo, a celulose é a mais utilizada, pois as enzimas conseguem hidrolisar preferencialmente os açúcares (C6) (hexoses). Enzimas específicas e geneticamente modificadas irão hidrolisar os pentoses (C5) proveniente da fração hemicelulose. Assim, a etapa de pré-tratamento é escolhida com muito cuidado e de acordo com as características da biomassa. No método de explosão a vapor por exemplo, a biomassa em presença de vapor de água (pode também ter ^{amônia} ~~amônia~~ no meio) é exposta sob elevada condição de pressão e temperatura, e rapidamente é reduzida esta pressão. Assim, a estrutura da lignocelulósica fica "afrouxada" e posteriormente, um tratamento ácido pode ser realizado para a separação das frações em condições mais brandas. Essas condições brandas podem evitar que compostos inibitórios (furfural extraído da hemicelulose e HMF da celulose) sejam formados, prejudicando as etapas posteriores de hidrólise e fermentação.

Desta forma, falamos sobre os dois principais métodos de fracionamento da biomassa lignocelulósica para extrair separadamente as frações da biomassa. Existem outros métodos que vão proporcionar a solubilização da lignina ao invés da celulose, como é o caso

RHN



do tratamento básico (polpa com celulose e lignina no líquido).
O método utilizado depende dos produtos desejados.

Então, após a separação as frações são convertidas separadamente e diversos produtos podem ser formados. A figura é exemplificativa:

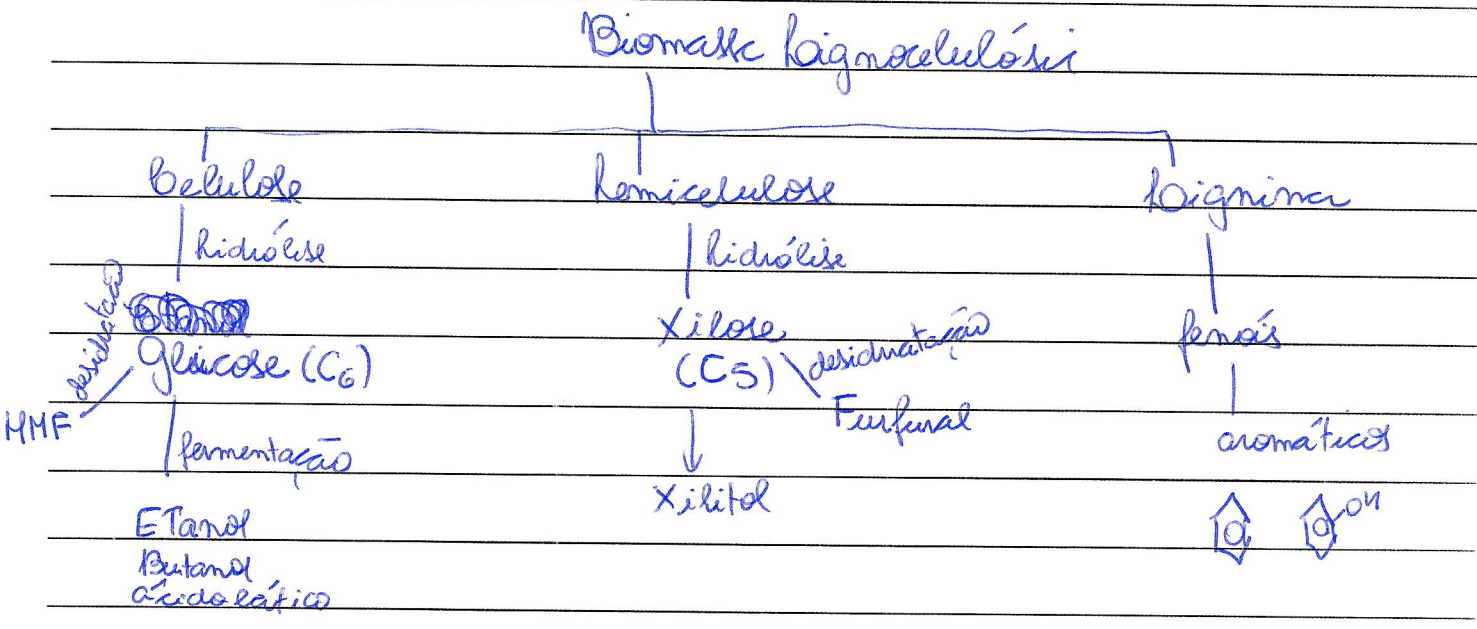
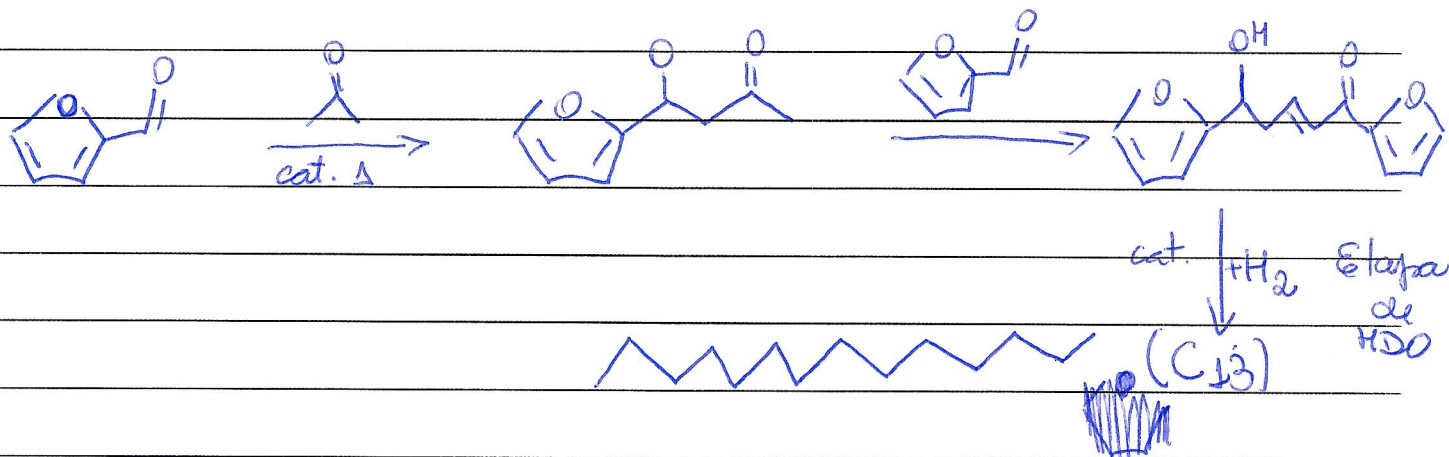


Figura 2: Alguns compostos formados a partir da conversão da biomassa lignocelulósica.

↳ Processos Químicos utilizando catalise heterogênea ou homogênea vem sendo utilizada para a conversão das frações da biomassa. Neste contexto, pode-se exemplificar a conversão de Xilose a furfural. Catalisadores ácidos por exemplo (M₂O₅, Al₂O₃) nióbia e alumina sob condição específica de Temperatura e pressão favorecem a desidratação de Xilose a furfural. Furfural é uma molécula modelo que vem sendo utilizada em muitos estudos para a produção inclusive de combustível de aviação

PM

através de sucessivas reações catalíticas de condensação e ligação de hidrogenação, como exemplificado na Figura 3.



↳ Assim, exemplificamos processos químicos (catálise heterogênea ou homogênea), processos enzimáticos (conversão da glicose em presença de ~~o~~ levedura (*Saccharomyces cerevisiae* para produção de etanol) e agora podemos exemplificar os processos termoquímicos (combustão, gaseificação, pirólise) para a conversão da biomassa lignocelulósica.

É importante ressaltar que a biomassa bruta pode ser diretamente convertida por esses 3 métodos citados - combustão, gaseificação e pirólise. No entanto, nada impede que esses métodos sejam usados para converter cada fração. Dentre os métodos citados, a pirólise é o que vai favorecer a formação de um líquido chamado de Bio-óleo. A pirólise rápida (que ocorre na ausência de ar e tempo de residência ~~o~~ curto) pode formar até 70% de bio-óleo. Neste caso, o bio-óleo não pode ser usado como ser usado como combustível e por isso um processo catalítico de

PM

Hidrogenação é necessário. A pirólise ocorre em temperaturas em torno de $300 - 550^{\circ}\text{C}$. Alguns autores reportaram algumas estratégias para favorecer a formação de um "óleo melhorado". Uma das estratégias é realizar a pirólise na presença de catalisador e hidrogênio, assim, o vapor pirólítico seria desoxigenado antes de sua condensação, outra alternativa seria promover a pirólise, e em um reator sequencial, promover a reação de hidrogenação desses vapores. A última alternativa seria promover a "pirólise fracionada" em temperaturas diferentes os compostos de cada fração seriam liberados, e assim, é possível a utilização desses compostos separadamente. Segundo proposta de Nie e Peters (2012); até 300°C ácidos seriam liberados, por volta de 400°C compostos furânicos e 500°C compostos aromáticos.

A biomassa também pode ser convertida diretamente pelo processo de gaseificação. Neste processo, realizado a temperaturas de $800 - 1200^{\circ}\text{C}$ a biomassa é convertida em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) na presença de um agente oxidante. O gás de síntese pode ser utilizado no processo de Fischer Tropsch e assim, compostos de cadeias de carbono maiores são sintetizados (na faixa de gasolina e diesel).

Assim, na gaseificação, a biomassa lignocelulósica bruta (ou seus constituintes separados) podem ser convertidos a olefina e combustível. Esse processo forma o H_2 que é muito usado nos processos catalíticos como por exemplo hidrogenação de diversas moléculas (furfural a álcool furfúrico).

Priscilla Magalhães de Souza

ou ainda para o processo de hidrólise e oxidação.

Questão 2:

A biomassa amilácea como milho, trigo e mandioca apresenta em sua composição além de carboidratos, proteína e lipídios. Diferente da biomassa sacarínea, esses carboidratos não podem ser diretamente fermentados para a produção de ~~etanol~~ etanol. Neste caso, o amido deve ser inicialmente hidrolizado a açúcares fermentáveis. A produção de etanol a partir do milho começou a ganhar mercado em 2012 no Brasil, apesar de ser a matéria-prima principal dos EUA. No Brasil o principal processo utilizado é o moagem úmida para o aproveitamento das frações lipídica e proteica mais facilmente. O grão do milho (Fig. 2.1) apresenta diferentes regiões

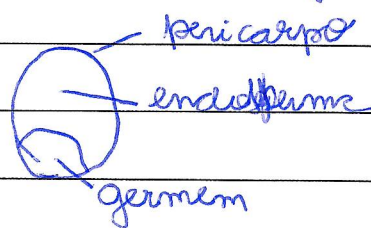


Fig. 2.1. Região do grão do milho.

com composição diferente. Por exemplo o germen é constituído principalmente por lipídios e proteínas; pericarpo, por fibras e proteínas. É no endosperma que está a maior concentração de amido. Além,

durante a moagem, um fluxo ~~ascendente~~ ascendente de água promove o amolecimento dos germens e pericarpo facilitando a separação desses compostos. Temperatura baixa é utilizada para o processo de gelatinização. É por separação, geralmente utiliza-se centrifugação, as fibras são separadas dos carboidratos. Além, a fração proteica é também

WCH

separada, restando somente os carboidratos na forma de amido.

O amido é constituído por homopolissacarídeos (glicose) na sua forma cristalina (amilose) e na não cristalina (amilopectina) (amilopectina). Ou seja macromolécula constituída por cadeias de glicose lineares (amilose) e cadeias de glicose ramificadas (amilopectina). O amido é então hidrolizado por enzimas do tipo amilase, para libertação dos açúcares fermentáveis (glicose) e posteriormente, a glicose é fermentada na presença de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. Neste momento, etanol é formado.

Além, no processamento etanol e leveduras são separadas por centrifugação. As leveduras são lavadas e voltam para o processo de fermentação, enquanto o álcool é separado de outros subprodutos por destilação. Duas destilações ocorrem, na primeira etanol é obtido com 70% e na segunda, etanol é obtido com 96 a 100% de pureza.

Então na conversão de biomassa amilácea processos tradicionais levam a formação de etanol, ração animal (proveniente da fração proteica) e também a formação de óleo (proveniente da fração lipídica) separada logo no início do processo.

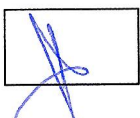
Wen

Questão 1:

Existem diferentes técnicas instrumentais para a caracterização dos produtos derivados das 3 biomatérias (sacaríneas, lignocelulósicas e oleaginosas). Para isso, vamos exemplificar algumas mais tradicionais.

- No caso da biomateria sacarínea: a cana-de-açúcar é a matéria prima mais utilizada. Antes de ser cortada, o POL e Brinc são avaliados para determinar o % de pureza. $\% \text{ pureza} = \text{POL} / \text{Brinc}$ e além disso, a quantidade de açúcares são medidos por HPLC (cromatografia líquida). Isso é importante para determinar o teor de açúcar, a qualidade da cana para o processo de extração. Do caldo do colmo extraído da base e do caldo do colmo extraído do topo, o teor de açúcar deve ser o mesmo se não for, então essa cana ainda não está em período certo para colheita. ~~Da cana~~ Os açúcares no líquido são medidos por HPLC utilizando o detector de índice de refração. POL e Brinc são ser determinados por sacarímetro (polarização) e por refração (kits em campo). Após a fermentação dos açúcares e destilação do etanol este deve ser destilado no mínimo duas vezes para um grau de pureza de 96° a 100°. Cromatografia gasosa pode determinar a presença de outros compostos possíveis ~~na~~ formados durante a fermentação como (1-Butanol, ácido láctico, álcool até C5). Na cromatografia gasosa o detector mais apropriado para a determinação de ácidos é o Fid. (ionização).

→



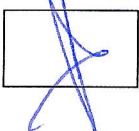
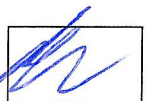
- Biomassa lignocelulósica

Considerando a biomassa lignocelulósica, produtos co-res-
pondentes das 3 frações são possíveis: - celulose, hemicelulose e
lignina.

Após o fracionamento a lignina insolúvel separada por
hidrólise ácida (celulose, hemicelulose e lignina ^{parcial} solúvel) pode ser
analisada por técnicas como ressonância magnética (RMN)
e GPC (cromatografia por gel). Para ambas as técnicas a lignina
deve ser solubilizada em solvente apropriado. Por GPC é possí-
vel saber o grau de oligomerização da lignina (tamanhos de
oligômeros), e por RMN, as ligações para ~~compreender~~ ~~me~~
compreender a estrutura da lignina.

A fração de lignina solúvel é quantificada por espec-
trometria ~~trifotometria~~ fotometria. A partir da absorvidade molar
específica da lignina (Tabelada de acordo com protocolo
NREL) calcula-se a concentração da fração lignina solú-
vel ($A = \epsilon \cdot c \cdot b$). A quantidade de celulose e hemicelulose
é dada pela quantidade de açúcares solúveis (hexoses
(para celulose e pentose para hemicelulose), ambos determina-
dos por HPLC) cromatografia líquida. Outros analí-
tical dos possíveis açúcares são realizados para a
quantificação dos açúcares.

→ O bióleo é formado por pirólise, utiliza-se
técnica de cromatografia gasosa para a determinação de
todos os compostos. Contudo, o ideal é a realização de
cromatografia bidimensional. De acordo com a complexi-

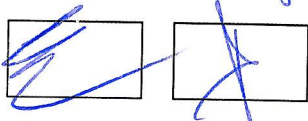


dade do bio-óleo formado, uma infinidade de compostos são formados e por isso podem co-eluir no mesmo tempo de retenção. Desta forma, cromatografia bidimensional é a técnica mais apropriada para a determinação dos compostos do bio-óleo.

Se a gaseificação é formada, e no caso, gases são os principais produtos além do carvão (Biochar). A determinação desses compostos (CH_4 ; CO , H_2 , ~~H_2O~~ CO_2) são geralmente determinados por cromatografia a gás usando TCD (condutividade térmica) como detector. Hidrocarbonetos mais pesados são determinados por cromatografia gasosa (GC).

O carvão pode ser analisado por espectroscopia no infravermelho para determinação dos grupos funcionais. O Biochar pode ser utilizado na agricultura para diversos objetivos. As técnicas de termogravimetria (TG) podem ser utilizadas para determinar a temperatura de decomposição do biochar. Por exemplo, o biochar pode conter diferentes grupos funcionais na sua superfície (tais grupos já identificados por Espectroscopia no Infravermelho, por exemplo), e a partir que o Biochar é aquecido, são liberados compostos. Assim por termogravimetria é possível determinar a temperatura que ~~o~~ e o peso que certos compostos saem do sólido. Após a queima, só restará compostos inorgânicos não voláteis no ~~o~~ cadinho de TG.

Isso é um exemplo de que uma técnica sozinho não consegue caracterizar um material completamente.



As técnicas espectroscópicas no Infravermelho podem qualificar o grupo funcional de uma determinada amostra, por exemplo, as regiões de C-C aromáticas e -OH são reportadas nas regiões específicas do IR . A análise quantitativa dos compostos seja por cromatografia gasosa ou a líquida, são realizadas após a injeção de padrões analíticos, e as curvas analíticas. O tipo de detector utilizado, bem como as colunas utilizadas dependem da característica da amostra. Geralmente açúcares são determinados por HPLC, hidrocarbonetos leves, por cromatografia gasosa usando TCD e hidrocarbonetos pesados, por cromatografia gasosa usando FID como detector. ~~Porém~~ O HPLC também tem diferentes detectores, o RID (índice de refração) usado para açúcar e o UV usado para ~~álcool~~ furfural, HMF (ácidos, aldeídos, por exemplo). O princípio da técnica de cromatografia a gás e a líquida (GC ou HPLC) é o mesmo, separação dos compostos por afinidade com a coluna e posterior detecção. Na verdade, por GC o peso molecular dos compostos influencia o ponto de ebulição, e isso deve ser observado antes da criação de um método cromatográfico. - a temperatura do forno deve ser maior do que do ponto de ebulição para que os compostos volatilizem.

Quando há muitos compostos ~~em~~ e não se sabe o que são, no caso de bio-óleos. O ideal é ter um cromatógrafo acoplado a um espectrometro de massas. A partir do perfil de quebra das massas de cada composto:

é possível a determinação do composto.

(perfil de espectro de massas característico para cada amostra)

↳ Técnicas de análise elementar também podem auxiliar para determinar a composição da amostra, quantidade de C, N, H, O na amostra. Para isso, também se utilizam padrões conhecidos (com teores de C, N, H, O e enxofre^S)

