

INÍCIO DA QUESTÃO 2 : ITEM 4

As matérias-primas amiláceas podem ser encontradas em diversas biomassas vegetais onde o amido, fonte de reserva energética, está presente, tais como: trigo, milho, batata, batata-doce, e mandioca.

Nesses vegetais o amido pode ser encontrado sob a forma de grânulos e podem ser obtidos por meio da colheita mais rápida de cada uma dessas biomassas. Essa colheita pode ser realizada de forma manual ou de forma mecanizada, utilizando maquinário específico, principalmente no caso das raízes, como a batata, a batata-doce e a mandioca.

Após a colheita essas biomassas passam por um processo de limpeza e trituração, com o objetivo de remover impurezas e de aumentar a ~~área~~ área superficial, que facilita a extração do amido.

Após a etapa de trituração faz-se necessário a recuperação do amido presente nestes ~~o~~ materiais e isso é feito mediante a adição de água de forma a criar uma suspensão de amido que posteriormente pode ser separada por etapas de filtração ou centrifugação. Em especial no caso do trigo antes da etapa de obtenção do amido, deve-se realizar a separação do glúten, por se tratar de uma biomassa que também possui proteínas.

O amido obtido é um polímero de glicose interligado por ligações ~~glicosídicas~~ glicosídicas dos tipos α -1,4 e α -1,6, este polímero de glicose se apresenta sob duas

038

13

formas: a amilose, que é mais solúvel, tende a formar géis e é totalmente linear, e a amilopectina, que é menos solúvel, ramificada e esta presente em maior quantidade nos grânulos de amido.

De posse desse amido obtido da suspensão aquosa, depende do produto que se deseja produzir, faz-se necessário a gelatinização desse amido por meio de um tratamento com injeção de vapor por um certo período de tempo, geralmente entre 5 e 20 minutos a depender do tipo de biomassa amilácea. Nessa gelatinização do amido a temperatura empregada varia entre 100°C e 120°C e pode ser adicionada uma enzima que auxilia o processo, chamada de α -amilase. Essa α -amilase precisa ser termotolerante para que não seja inativada pelo aquecimento com vapor.

Industrialmente, esse processo de gelatinização do amido com vapor na presença de α -amilases termorresistentes, recebe o nome de "jet-cooking".

Esse amido gelatinizado é bastante empregado na indústria alimentícia com espessante nos preparos de molhos, sopas, cremes e demais produtos de maior viscosidade isto se deve a presença de alto teor de maltodextrinas e maltose que são liberados do amido pela ação do calor e pela ação da α -amilase.

A enzima α -amilase é responsável pela hidrólise enzimática do amido nos ligações de amilose e amilopectina, liberando maltose (dissacarídeo de glicose) e demais oligossacarídeos de cadeia maior contendo 3 ou 4 unidades de glicose

RRR

Fais como, maltotriose e muito tetraose.

Caso seja desejado a conversão do amido ~~gelatinizado~~ até a glicose é necessário realizar uma etapa de sacarificação do amido, que se dá por meio da ação da enzima glucoamilase. Essa enzima, irá realizar a quebra dos dímeros, trímeros e tetrameros de glicose até a glicose monomérica.

A ~~etapa~~ etapa de sacarificação do amido geralmente ocorre em temperaturas próximas a 70°C , para evitar a inativação das glucoamilases.

Com a obtenção da glicose em sua forma monomérica podemos dar origem a diversos ~~produtos~~ produtos:

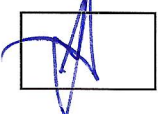
a) Bioetanol: por meio da fermentação alcoólica da glicose utilizando a levedura *Saccharomyces Cerevisiae*.

b) Ácido láctico: por meio da fermentação láctica da glicose, utilizando lactobacilos.

c) Ácido Succínico: por meio da fermentação anaeróbia da glicose, utilizando bactérias (*Bacillus Succinogenes*)

d) HMF (hidroxi metil furfural): pela desidratação da glicose (perda de 01 molécula de H_2O)

Após a produção de bioetanol ~~ou~~ ou ácidos orgânicos via fermentação alcoólica estes produtos precisam ser con-

WRB 

centrados por técnicas de destilação, para que se ~~tenha~~ tenha um produto com alto teor de princípio ativo e alta pureza.

A partir das matérias-primas amiláceas também é possível produzir bio-plásticos tais como o amido termoplástico (TPS) e o polilactato (PLA):

a) Amido termoplástico (TPS): produzido pela adição de agentes plastificantes como o glicol ao amido, para a formulação de embalagens biodegradáveis.

b) Polilactato (PLA): produzido a partir da polimerização do ácido láctico, é utilizado para a produção de embalagens, resinas plásticas e filmes plásticos.

Essa diversidade de produtos precisa ser caracterizada por técnicas específicas:

amido gelatinizado \Rightarrow espectroscopia de IR (FTIR) e espectroscopia de RAMAN

com o objetivo de identificar grupos funcionais químicos.

Glicose, Maltose e Etanol \Rightarrow Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massas (MS)

Para identificar os compostos e suas respectivas concentrações.

KRH

BIOPLÁSTICOS ⇒ FTIR, Análise termogravimétrica, Calorimetria dinâmica de varredura (DSC), Análise dinâmica mecânica (DMA)

Para identificar grupos funcionais, propriedades dos bioplásticos e resistência a dobras, forças, torções etc.

FIM DA QUESTA 2: ITEM 4

INÍCIO DA QUESTA 3: ITEM 6

As matérias-primas lignocelulósicas constituem os materiais mais abundantes do planeta, são obtidos por meio de resíduos florestais e resíduos agroindustriais, abaixo cito alguns exemplos desses materiais:

- Bagaço de cana-de-açúcar e palha de cana-de-açúcar: obtido através do processamento 1G da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e etanol.
- Palha de trigo: obtido a partir da colheita do trigo
- Palha de milho: obtido a partir da colheita do milho
- Espiga de milho: obtido a partir da separação das grãos de milho.

REN

e) Palha de amoz e casca de amoz: Obtidos a partir da colheita e processamento do amoz.

f) resíduos de madeira: Obtidos a partir de indústrias que processam madeira ou de resíduos florestais.

Todos os materiais lignocelulósicos ~~se~~ são bastante recalcitrantes e necessitam passar primeiramente por uma etapa de condicionamento que envolve a limpeza, secagem e trituração e em seguida, por uma etapa de ~~pré~~ pré-tratamento, que irá desestruturar esses materiais, tornando eles menos recalcitrantes e consequentemente facilitando o acesso das enzimas às porções de carboidratos presentes nessas matérias-primas.

Os materiais lignocelulósicos são compostos de 3 componentes majoritários:

a) Celulose: polímero de glicose ligado por ligações glicosídicas do tipo β -1,4, possui regiões cristalinas e amorfas.

b) Hemicelulose: Heteropolímero constituído de cadeias de açúcares de 5 carbonos (C5) ou de 6 carbonos (C6)

C5 {
Arabinose
Xilose

C6 {
glicose
galactose
Manose

Hemicelulose (cont.) \Rightarrow é totalmente amorfa e pode possuir ramificações de açúcares monoméricos ou de outros compostos, tais como o ácido fólico e ligações com grupamento acetato. Pode ser encontrada entre as fibras de celulose e a lignina.

Lignina \Rightarrow Macromolécula heterogênea que possui compostos fenólicos e confere resistência mecânica aos vegetais e ~~proteção~~ proteção contra agentes microbianos ou fitopatogênicos.

Dentre esses 3 componentes majoritários os carboidratos podem ser recuperados das frações celulósica e hemicelulósica. Já os compostos fenólicos e amoníacos, podem ser obtidos por meio das frações de lignina.

A escolha do tipo de pré-tratamento é fundamental para que se defina o produto de interesse, uma vez que não existe uma técnica universal de pré-tratamento e que elas se diferem bastante entre si.

Dentre os principais tipos de pré-tratamento que podem ser empregados nos materiais ligno-celulósicos, pode-se destacar 5 grupos distintos:

a) Pré-tratamentos mecânicos

Ken

pp

- b) Pré-tratamentos químicos
- c) Pré-tratamentos físico-químicos
- d) Pré-tratamentos oxidativos
- e) Pré-tratamentos biológicos

a) Pré-tratamentos mecânicos: Consistem na redução de tamanho de partícula, aumento da área de superfície e redução no grau de cristalinidade da celulose. Não modificam a composição química da biomassa.

Exemplos: Extrusor, Moimho de bolas, Moimho de discos

b) Pré-tratamentos químicos: fazem uso de ácido (geralmente H_2SO_4) para a remoção parcial ou total da fração de hemicelulose ou ainda uso de base para a remoção da fração de lignina (AFEX/ NH_3)

Exemplos: Ácido concentrado, Ácido diluído, AFEX (Ammonium Fiber Expansion)

c) Pré-tratamentos físico-químicos: utilizam temperatura e pressão para promover uma autohidrólise, no qual o grupo acetato presente na hemicelulose se transforma em ácido acético na presença de H_2O , temperatura e pressão atuando na quebra e remoção parcial ou total da fração hemicelulósica.

Exemplo: Explosor a vapor, tratamento hidrotérmico (HCW - Hot compressed water)

KCH

d) Pré-tratamentos oxidativos: consiste na oxidação da lignina para a posterior recuperação dos frações de carboidratos (Holocelulose = celulose + Hemicelulose)

Ex: Tratamento com peróxido de hidrogênio, Ozonólise

e) Pré-tratamentos biológicos: são mais específicos, porém mais lentos. Consistem na utilização de fungos degradadores da lignina (fungos do podridão branca e fungos do podridão marrom). Esses fungos produzem enzimas tais como lacases e lignina-peroxidases que são capazes de degradar a lignina por meio de reações oxidativas.

Além dos 5 tipos clássicos de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, existem técnicas de pré-tratamento mais modernas, que consistem na utilização de líquidos iônicos ou de solventes eutéticos.

Sem a etapa de pré-tratamento a recuperação dos carboidratos fica limitada em 20-30%, por isso essa etapa é de fundamental importância para o processamento de materiais lignocelulósicos.

REN [assinatura]

Após a etapa de pré-tratamento, os materiais lignocelulósicos seguem para a etapa de hidrólise enzimática, onde são utilizadas enzimas que atuam na quebra das cadeias de celulose e hemicelulose, liberando assim os açúcares presentes nessas funções. Sendo as celulases, responsáveis pela quebra das cadeias de celulose e as hemicelulases responsáveis pela quebra das cadeias de hemicelulose.

Dentre as celulases, pode-se citar 3 grandes classes:

Endoglucanases: São rápidas e atuam internamente nas fibras de celulose, realizando reações de quebra nos terminais redutores e não redutores promovendo a liberação de oligossacarídeos de glicose.

Exoglucanases: São mais lentas e atuam externamente nas fibras de celulose realizando reações de quebra nos terminais redutores e não redutores promovendo a liberação de celobiose (dímero de glicose) e outros oligossacarídeos de até 3 ou 4 carbomos.

β -glicosidase: São enzimas finalizadoras que atuam na quebra da celobiose originando 2 moléculas de glicose.

Já entre as hemicelulases, há uma grande variedade de enzimas que podem ser empregados para esse tipo de

REN

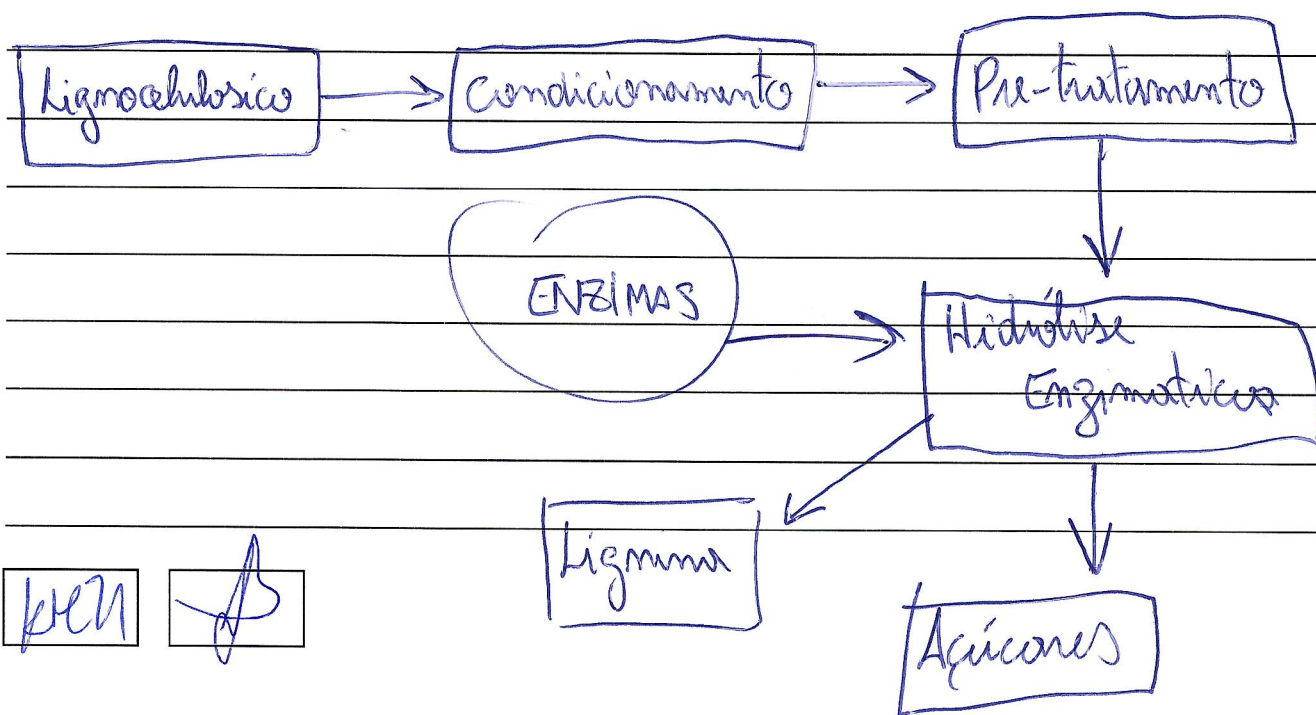
J

material:

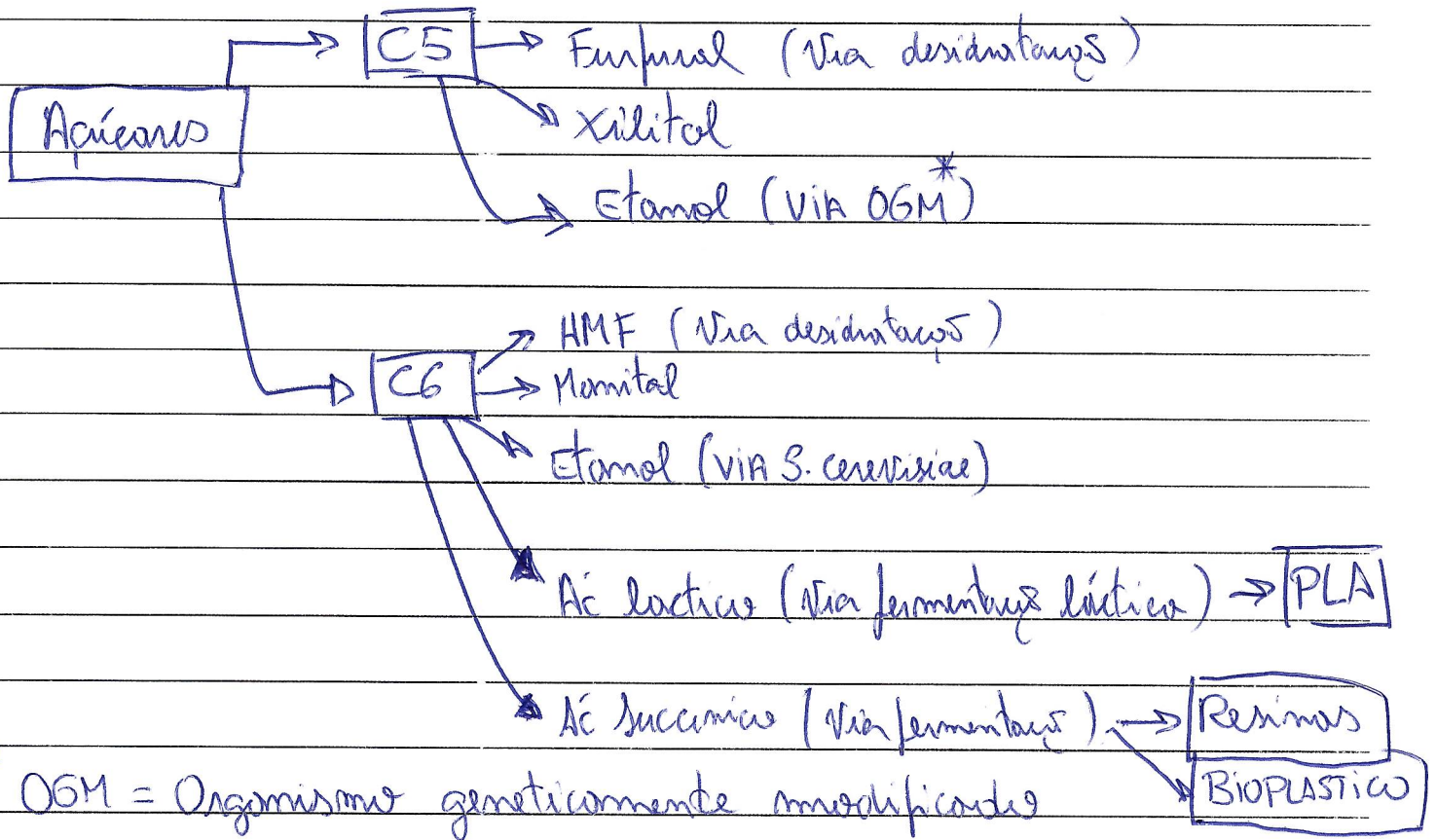
- * Xilomases: atuam na quebra de cadeias de xiloma
- * Momanases: atuam na quebra de cadeias de manomanos
- * β -xiloxidase: atuam na quebra de dímeros de xilose (xilobiore)
- * α -L-arabinofuranosidase: atuam na quebra de ramificações de arabinose
- * Ferulil esterase: atuam na quebra de ramificações de ácido ferúlico.

Portanto, para se ter um hidrólise enzimática eficiente é necessário possuir um coquetel enzimático diverso contendo celulases e hemicelulases. Somente isso possibilitará a uma alta recuperação de açúcares provenientes de materiais lignocelulósicos

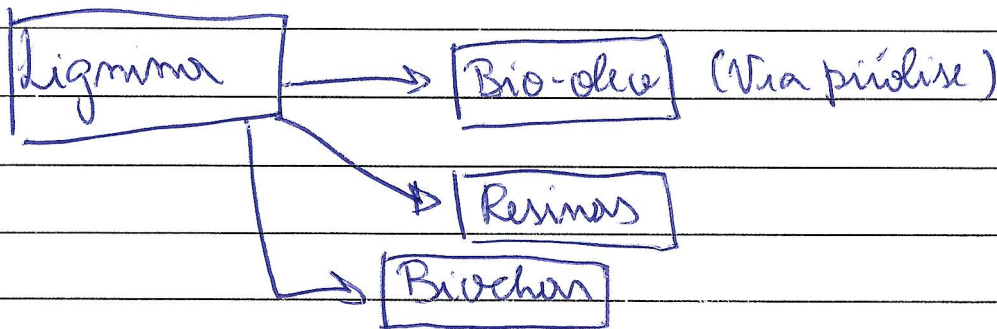
A seguir apresento um diagrama de blocos sobre o processamento de materiais lignocelulósicos:



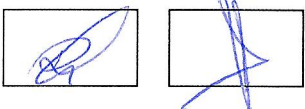
A partir dos açúcares e da lignina é possível obter uma série de produtos, de acordo com os diagramas abaixo



* OGM = Organismos geneticamente modificados



Adicionalmente aos processos obtidos com as matérias-primas amiláceas, ao final dos processos fermentativos realizados com açúcares provenientes de matérias-primas lignocelulósicas é necessário realizar a purificação desses compostos por meio de técnicas de destilação para se obter produtos com concentrações mais elevada e maior pureza



Essa diversidade de produtos precisa ser caracterizada por técnicas específicas:

Açúcares, etanol e ácidos orgânicos \Rightarrow HPLC, MS, LC-MS

Celulose, Hemicelulose e lignina \Rightarrow FTIR, RAMAN, RMN

BIOPLASTICOS \Rightarrow FTIR, TGA, DSC e DMA

FIM DA QUESTÃO 3: ITEM 6

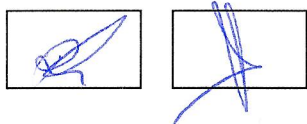
INÍCIO DA QUESTÃO 1: ITEM 9

A) Técnicas espectroscópicas

Dentre as principais técnicas espectroscópicas pode-se citar:

i) FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)

essa técnica consiste na incidência de radiação infravermelha sobre a amostra na qual parte dessa radiação pode se observar gerando uma vibração que define o espectro. A técnica é capaz de diferenciar tipos de líquidos presentes na amostra, que pode ser sólida, líquida ou gasosa. Cada tipo de líquido apresenta um determinado número de onda dado em cm^{-1} .



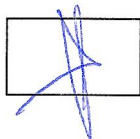
De maneira geral as ligações do tipo ~~O-H~~ O-H possuem valores mais alto de número de onda, seguida de ligações C-H, depois $C \equiv C$ e $N \equiv N$, depois $C = C$ e $C = O$

Nº de onda $O-H > C-H > C \equiv C$ e $N \equiv N > C = C$ e $C = O$

Atenção da associação dos espectros com as ligações baseadas no número de onda, é possível identificar grupos funcionais químicos presentes na amostra, tais como álcoois, aldeídos, alcenos, alcinos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres etc.

A técnica de FTIR é bastante útil para a identificação de mudanças estruturais nos biomateriais após a etapa de pretreatment ou ainda na análise da cristalinidade da celulose e também em uma possível modificação do amido

ii) Espectroscopia de RSMAN: Consiste no espalhamento inelástico de um feixe de luz monocromática (geralmente laser) apenas 1 em 10^6 fótons. Diferentemente do espalhamento elástico da luz (Efeito Rayleigh) o efeito RSMAN apenas uma pequena fração dos fótons é espalhada. Essa técnica possui a mesma aplicação do FTIR entretanto é um pouco mais limitada, embora forneça o mesmo tipo de resposta, baseada em ~~espectros~~ espectros com o número de onda que diz respeito ao tipo(s) de ligação que pode ser encontrada em uma determinada amostra.



iii) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)
Semelhante a técnicas de FTIR e RAMAN a espectroscopia de RMN consiste na aplicação de um campo magnético sob a amostra e verifica o comportamento do núcleo de um determinado átomo e seus elétrons e a partir de um pulso rotacional ou vibracional o sinal é detectado e convertido em um espectro similar ao de RAMAN e FTIR.

B) Técnicas Espectrométricas

i) UV-Visível: essa técnica é empregada para analisar compostos coloridos, pigmentos ou corantes que tenham absorção de luz na faixa de comprimento de onda de visível ou ainda na faixa de comprimento de onda do ultra violeta. Consiste na incidência de um feixe de luz sob uma amostra colocada em um determinado comprimento de onda. Parte dessa luz será absorvida pela amostra e outra parte transmitida. O sinal é detectado por um fotodiodo e convertido em sinal digital e expresso graficamente como medida de Absorbância ou Transmittância.

ii) Espectrometria de massa: consiste na elucidação da massa de uma molécula. É frequentemente utilizada na elucidação de macromoléculas, tais como proteínas e enzimas.

KCH

J

~~Na~~ Na espectrometria de massas a amostra é ionizada e dispersa em uma coluna essa coluna possui elementos que interagem com a amostra baseado em uma relação massa/carga (ou m/z) que irá definir a velocidade de migração dessa amostra.

De maneira geral um sistema MS pode ser de diferentes tipos:

* FID → detecção por ionização em chama

* detecção por campo magnético

* ~~Quadrupolo~~ Quadrupolo

O espectro resultante dessa análise permite estimar com precisão a massa dessa molécula presente na amostra com base em uma biblioteca de padrões com massa similar.

C) técnicas térmicas

i) Análise termogravimétrica (TGA): consiste na perda de massa de uma determinada amostra quando a mesma é submetida ao calor.

ii) Calorimetria dinâmica de varredura (DSC): consiste na análise dinâmica do comportamento de uma determinada amostra quando a mesma é submetida ao calor. Isso pode definir parâmetros importantes de um material, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Essa técnica é bastante empregada na análise de resinas de biopolímeros.

BRH

iii) Análise dinâmica mecânica (DMA): essa técnica consiste na análise da resistência e elasticidade de uma determinada amostra por meio da variação de temperatura ao longo de um determinado tempo. Nesse tipo de ensaio a amostra é submetida a diferentes tipos de forças de dobrar, flexão, torção enquanto é aquecida.

①) Técnicas cromatográficas

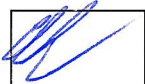
i) Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Essa técnica consiste na injeção de uma amostra líquida juntamente com uma fase móvel em uma coluna, que possui uma fase estacionária em seu interior. Essa fase estacionária deve possuir um certo grau de afinidade com a amostra e quanto maior for o grau de afinidade dessa amostra com a coluna maior será o tempo de retenção dessa amostra dentro da coluna.

Em um sistema HPLC existe uma grande variedade de detectores, dentre eles pode-se citar:

- UV-Visível (UV-Vis)
- Índice de refração ~~(RID)~~ (RID)
- Fluorescência

Para determinação de etanol e açúcares o ~~RID~~ RID é comumente utilizado, já para a quantificação de compo-



Os fenólicos ~~etc~~, inorgânicos e HMF o detector UV-VIS é mais empregado.

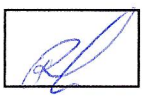

i) Cromatograma obtido por HPLC apresenta no eixo X o tempo de retenção da molécula e no eixo Y a amplitude do ~~o~~ sinal definindo picos para cada componente presente na amostra. A área de cada um desses picos diz respeito a ~~o~~ concentração desse componente.

Dentre as colunas que podem ser utilizadas em sistemas de cromatografia líquidos pode-se citar:

- de afinidade
- de troca iônica (troca de íons)
- de exclusão por tamanho (gel-filtragem)

ii) Cromatografia gasosa (CG)

Essa técnica consiste na análise de amostras voláteis ou quimicamente estáveis que possam ser carregadas por uma fase móvel, que é um gás inerte ou pouco reativo (em geral Hélio ou nitrogênio). Essa amostra então é vaporizada pelo injetor e analogamente ao sistema HPLC ela interage com a fase estacionária presente no interior de uma coluna. Essa interação gera um tempo de retenção que diz respeito ao tempo que ela irá levar para

Sair da coluna e chegar ao detector. Ao final será gerado um cromatograma contendo o tempo de retenção e a amplitude do sinal, que diz respeito a concentrações de cada componente, quando se calcula a área de cada pico para cada amostra.

A técnica de CG é bastante utilizada para a análise de hidrocarbonetos e outros compostos voláteis.

FIM DA QUESTÃO 1: ITEM 9

