


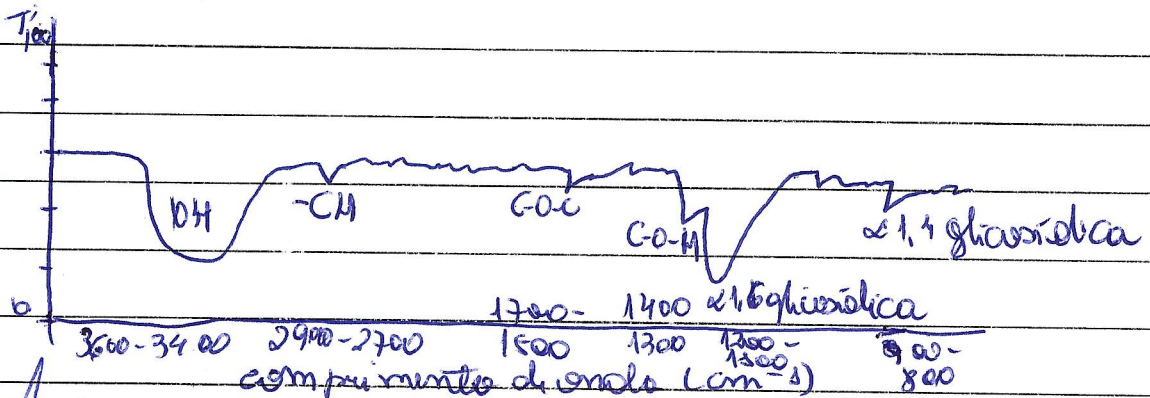
① Diante do avanço tecnológico vivenciado pela humanidade desde meados do século XVIII, na 1ª revolução industrial tem impulsionado o uso de processos tecnológicos relevantes e com isso, o acúmulo exacerbado de impactos ambientais negativos. Principalmente desde a 3ª Revolução Industrial, já no século XX, o uso de tecnologias mais sofisticadas trouxe à tona uma diversidade de temas direcionados ao desenvolvimento sustentável, o uso da química verde nos processos industriais. Isso fez crescer o uso de biomassa e, com isso, a utilização de técnicas avançadas de caracterização, visto que, os processos tecnológicos do uso de biomassa deveriam atender às demandas dos materiais produzidos por fontes não-renováveis e combustíveis fósseis. O uso de técnicas espectroscópicas, cromatográficas, espectrométricas e técnicas por tom essenciais e muito utilizadas na composição dos materiais, que são surgido como alternativas aos fósseis.

- técnicas Espectroscópicas:

O FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier) é uma das técnicas mais utilizadas para detecção de grupos funcionais de biomassa amiláceas, lignocelulósicas, e, inclusive em oleaginosas. A técnica visa identificar grupos funcionais presentes nas biomassas de forma individual, classificando-os, dessa forma, de maneira integral quanto à presença de diversos grupos

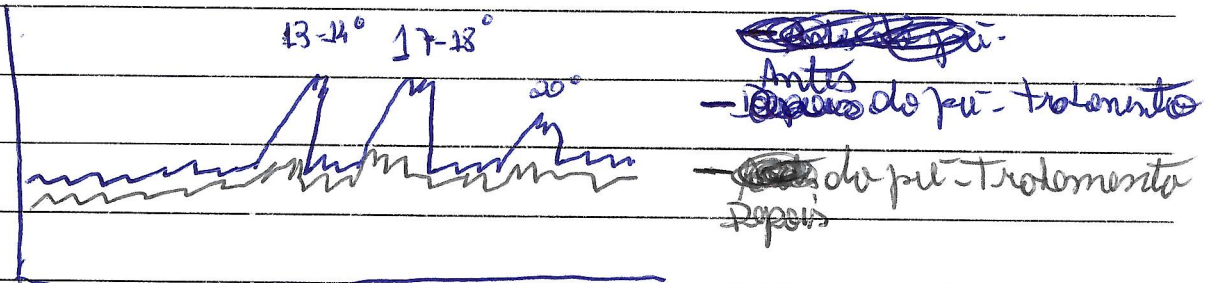
VEN 

e ligações importantes que tornam a matéria-prima facilmente identificável. Por exemplo, nos polissacarídeos de forma geral, como milho, mandioca, batata, é possível analisar a posição dos grupos funcionais por picos característicos das principais ligações -OH, -CO-C, C-O-H, -CH, α 1,6 glicosídica ou α 1,4 ligações glicosídicas, entre outros, facilitando a identificação e diferenciação, por exemplo, com biomassas lignocelulósicas. A técnica de FTIR utiliza basicamente dois tipos de equipamentos bem usuais. Para a construção dos difratogramas utiliza-se a análise com pastilhas de KBr ou através de ATR (reflectância atenuada). As amostras de material devem ser tratadas e colocadas em pastilhas de KBr para a análise. Já nos equipamentos que utilizam o ATR, não há necessidade de tratamento da matéria-prima, uma vez que o equipamento robusto tem alta eficiência de identificação. Abaixo, um difratograma mestre, de forma genérica, um polissacarídeo, uma classe de biomassa muito utilizada por suas características na obtenção de biocombustíveis, bioplásticos e bioprodutos de plataforma.



[Handwritten signature] [Handwritten mark]

O DRX é uma técnica também muito utilizada na caracterização de biomassas para identificação da cristalinidade e do impacto que a cristalinidade pode causar dificultando o acesso das enzimas na obtenção de açúcares fermentáveis. A utilização de biomassas que, em diversos casos o uso de uma matéria-prima a moída para facilitar o ataque enzimático. Diversas técnicas de pré-tratamento são utilizadas atualmente, para avaliar o desempenho dos pré-tratamentos, um difratograma de raios X pode ser analisado de forma genérica em a moído de milho, exemplificado abaixo antes e após um pré-tratamento.



O índice de cristalinidade pode ser definido a partir de:

$$C.I. = \frac{A_{crist}}{(A_{am} + A_{crist})} \times 100$$

Dessa forma, sendo possível avaliar uma diminuição percentual dos picos de cristalinidade do material antes e após o pré-tratamento, indicando que o uso do pré-tratamento foi eficaz nesse caso.

O RMN (ressonância magnética nuclear) é uma técnica que avalia a matriz molecular e o grau de interação entre elas, facilitando o reconhecimento de biomassas apenas

Leal

avaliando seus espectros. Nessa técnica, a amostra de ve ser tratada de forma a maximizar o potencial de visualização dos espectros. Normalmente, em moléculas com os de bromosos convencionais, o uso de componentes ~~de bromosos~~ deutérios, como a água deuterada, por exemplo, deve ser capaz de facilitar o curso da técnica com a amostra. Por exemplo, em espectros utilizando ^1H e ^{13}C , os gases mais usualmente utilizados na detecção de picos característicos. Os picos de identificação molecular são muito parecidos com os das técnicas anteriores, sendo possível identificar carbônos aneméricos no ^{13}C , assim como as ligações de hidrogênio entre 3,8 ppm e 5,8 ppm em polissacarídeos por exemplo em ^1H , além de ligações de ^1H que podem ser visualizados entre 5,3 e 6,0 ppm em ^1H .

- Técnicas Cromatográficas:

O HPLC (Cromatografia líquida de alta eficiência) é uma das técnicas cromatográficas mais utilizadas na detecção de açúcares em biomassas. Além da composição correta e eficiente na detecção de açúcares, é capaz de identificar outros componentes não-voláteis como fenólicos e caracterizar as biomassas de forma completa, cada uma com suas particularidades. Na determinação de açúcares, o HPLC utiliza de padrões específicos de cada um dos componentes, em faixas características de tempo de retenção na coluna cromatográfica, de forma que picos característicos de retenção quantifiquem os açúcares presentes. Diversos tipos de colunas são utilizados na detecção de certos componentes, sendo

ben 

~~importante~~ extremamente necessário o uso correto da coluna para determinações específicas. Um exemplo é o uso de colunas de fronteira na detecção de açúcares simples de hidrólise enzimática de biomassas amiláceas e lignocelulósicas. A coluna do tipo 87-M é a mais comumente utilizada nesse técnica, já a coluna 87-P é utilizada na detecção de características gerais após uma hidrólise ácida, na detecção de fenóis ou mesmo após técnica de extração de produtos dessas biomassas.

O CG (Cromatografia de gás) utiliza uma vertente diferente do HPLC, embora consiga detectar características de biomassas de forma bem equivalente. Além disso, essa técnica é muito utilizada para detectar compostos voláteis em matrizes-puras. A cromatografia gasosa utiliza gás de detecção que quantificam o composto em análise.

A Cromatografia de troca iônica também pode ser utilizada na determinação de propriedades das biomassas, sendo capaz de quantificar compostos ~~voláteis~~ voláteis e não-voláteis. Utiliza colunas de iônicas que interagem com o material de análise, gerando resultados satisfatórios de composição de biomassas em condições de coluna, muito similar ao HPLC, embora uma outra técnica seja utilizada. Quantifica de forma eficaz através do tempo de interação iônica.

→ Técnicas Espectrométricas:

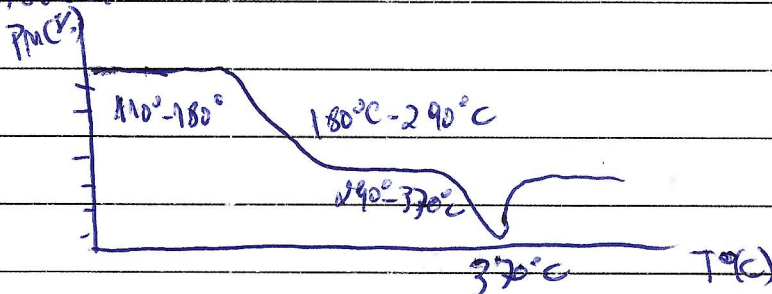
O MS (espectrometria de massas) é uma técnica espectromé-

WCH

Técnica muito útil na determinação de biomassas. Essa técnica pode ser aplicada ao CG, o que facilita a quantificação, já que não há concorrência de ombos, em tempos de retenção, a técnica de CG diluída pode quantificar ortopodamente, em função dos compostos. Determina nesse técnica em função dos próximos detalhes. O MS é eficaz na determinação ~~em~~ o conteúdo dos produtos de obtenção através das biomassas.

- Técnicas térmicas:

A TGA (análise termogravimétrica) é a principal análise térmica de diversos derivados das biomassas, essa técnica é capaz de auxiliar na identificação dos diversos fases de perda de massa, contaminação de inorgânicos e obtenção de fases de um derivado de processos a partir de biomassas. A análise térmica facilita o entendimento, por exemplo, de compostos obtidos por pirólise em biomassa lignocelulósica. A pirólise é o processo principal de obtenção de bio-óleo, numa atmosfera na ausência de oxigênio, num processo que ocorre em alta temperatura e seu tempo de processo depende do tipo de produto final, sendo possível obter por pirólise lenta, rápida e flash. Abaixo, um perfil de TGA de pirólise em uma biomassa lignocelulósica.



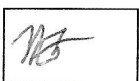
KCH

Onça: 550°C a 140°C: perda de umidade e quebra de ligações de hidrogênio;
180°C-290°C: degradação de hemicelulose e degradação parcial de celulose;
290°C-370°C: degradação de celulose, degradação parcial de lignina e formação de alcatrão;
370°C: degradação de lignina, formação de alcatrão pesado e hidrocarbonetos.

O DSC (calorimetria diferencial de varredura), utiliza um equipamento que é capaz de detectar o comportamento térmico das biomassa em função das mudanças diferenciais de temperatura, de modo que é possível identificar as temperaturas de gelatinização acentuada, transição vítrea, e picos característicos após resfriamento e novo aquecimento. Nesse técnica, o uso de aparelho de varredura e de mudanças finas de temperatura durante a análise é necessária, facilitando a quantificação numérica exata em cada região de análise.

Questão (2)

Desde a 3ª Revolução industrial, o uso de biomassa omilicosa tem crescido devido à crescente utilização tecnológica dos processos industriais, o que tem aumentado os pesquisas e o uso destes. A utilização de produtos omilicosa iniciou com pesquisas frequentes em processos tecnológicos, já que havia o seu uso já notório e



recriado na indústria de alimentos. As pesquisas mais atuais melhoram o uso destes na obtenção de biocombustíveis, bioplásticos e até bioprodutos de plataforma. Os processos de obtenção dos produtos amiláceos então, tem caráter de forma exponencial.

Milho: O milho é um produto vegetal obtido a partir da planta do milho, ele normalmente é separado do seu rebuço para comercialização e utilização na indústria de forma geral, principalmente na de alimentos. Lembrando que o nosso país é um país majoritariamente do setor primário e somos fortes no agronegócio.

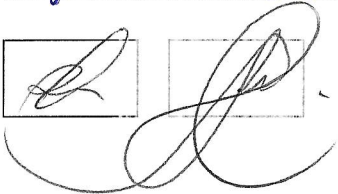
Mandioca: A mandioca é um tubérculo muito consumido na indústria de alimentos e, como somos muito fortes no setor primário, sua colheita é normalmente mecanizada e automatizada em sua vasta maioria.

Beteta e beteta doce: Outro produto vegetal obtido de forma majoritariamente mecanizada e de consumo alto no mercado interno, além de exportações. ~~beteta~~

Todos os amiláceos relatados acima passam por um processo de obtenção do amido presente em sua diversidade. Cada um passa por processos que se diferenciam entre si.

O milho pode ser obtido através de trituração adicionada de água ao processo, facilitando a solubilização. Em seguida, filtração e centrifugação tornando-os mais limpos e em seguida, o processo de secagem, ~~o~~ de onde pode ser retirado o amido disponível no milho.

A mandioca é muitas das vezes prensagem e extração.



ração. O amido obtido da mandioca é então sedimentado e posteriormente pode ser secado e obtido de forma de pó, ^{ainda não} como usualmente conhecemos e utilizamos, tanto na área alimentícia, quanto na pesquisa em processos industriais.

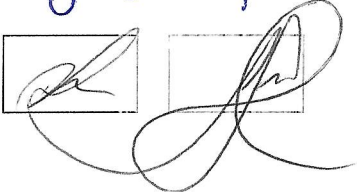
Por a batata passar por um processo de raspagem, os endos podem ser retiradas partes da mesma para obtenção do amido. Daí, o material pode ser filtrado e decantado. Em seguida, o amido pode ser resfriado da forma que conhecemos hoje, por secagem.

Após os processos de obtenção, uma fase de purificações desses amidos podem ser realizados, tornando-os com as características que conhecemos em casa e durante as pesquisas e na produção industrial.

A purificação desses amidos são usualmente realizadas, após a etapa de centrifugação e decantação, das fases de obtenção, por branqueamento e clarificação.

A técnica de clarificação permite a passagem do amido por turros diatomáceos, que filtram as impurezas presentes no amido e o máximo de ~~coloreção~~ ^{clarificação} que é obtida pela própria biomassa inativa, clareando o produto após passar diversas vezes por essa estrutura formada com os turros. O equipamento industrialmente utilizado fornece opções de grande porte, de onde são verificadas uma eficiência de remoção de impurezas e alta clarificação do amido.

~~Alta~~ Alta demanda por produtos biodegradáveis que



desempenham um papel similar aos produzidos por recursos não-renováveis, fez surgir as plataformas tecnológicas para a produção de diversos produtos a partir do amido. Biocombustíveis, bioplásticos e bioprodutos de plataforma têm alcançado a alta procura no mercado de amido. Apesar de competição com a sua dimensão, as pesquisas mostram métodos que por vezes foram anteriormente desconhecidos.

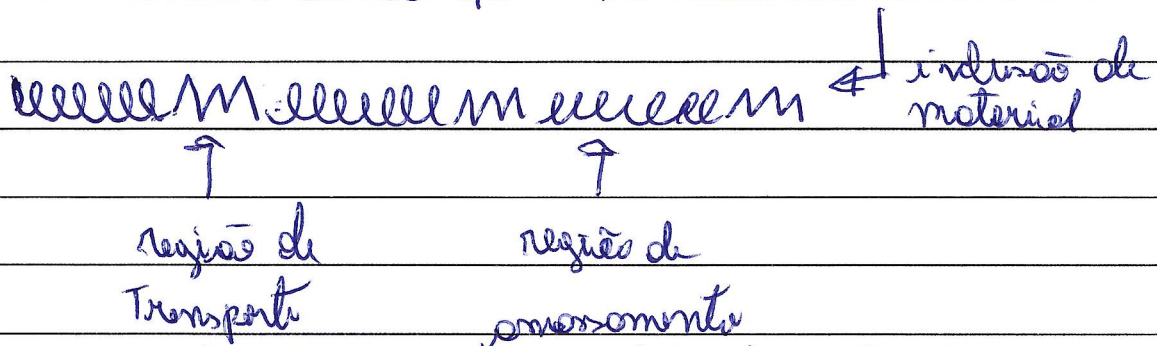
A obtenção se dá de diversas formas, pelas quais ~~se~~ facilitam a conversão de amido nos produtos finais. Para facilitar o acesso aos açúcares simples dos produtos amiláceos, algumas técnicas de melhoramento são aplicáveis antes da conversão em biocombustíveis, por exemplo:

- Gletinização: Esse processo consiste na utilização de água e calor para que as moléculas inchem e facilitem o processo enzimático a partir da diminuição da cristalinidade do amido. É um processo que é eficiente e possui um tempo razoável de manejo, e pode ser considerado um tratamento inicial antes da conversão.
- Jetcooking: Esse processo utiliza água, altas temperaturas e pressão. O processo de gletinização também ocorre nesse caso, só que de forma muito mais rápida. Apesar da rapidez do processo e ter o mesmo mecanismo geral da gletinização, o custo pode ser alto em relação ao anterior.
- Pré-tratamento por etrusão a seco: Esse método vem

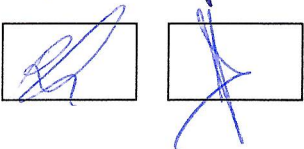


sendo estudado ao mesmo tempo e é uma alternativa compatível entre seus custos e a conversão, a sociedade. Diferente dos processos anteriores, a extrusão a seco utiliza apenas temperatura e contato físico direto com o amido do ~~amido~~ apenas do milho moído. Nesse tipo de pré-tratamento, a purificação completa ou seu uso com amido puro é necessário. O torque exercido durante o amassamento pode ser útil na quebra da cristalinidade, e sua temperatura e rápida passagem não permitem a gelatinização do amido. Estudos iniciais com fécula de Mandioca, como nos casos de ~~uso de~~ uso de matérias-primas amiláceas, verificou-se a influência positiva da inclusão do pré-tratamento por extrusão, convertendo 3x o teor de glicose em relação ao milho sem pré-tratamento. Um aquecimento rápido de uma ~~extrusora~~ extrusora é mostrada observar com as regiões de impacto e quebra de cristalinidade.

→ Extrusora dupla rosca



→ Pré-tratamento por moagem de bolas: Esse tipo de moagem usa a rotação e o impacto de bolas de zircônio para friccionar a matéria-prima e consequentemente que



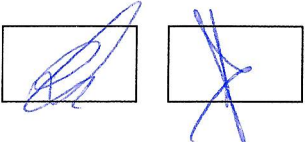
bra de cristalinidade. Apresenta alto grau de quebra e estudos apontam para uma ótima conversão em glicose.

Os produtos mais amplamente produzidos pela conversão de amido em glicose são o etanol de primeira geração e bioplásticos como o PLA, a partir do ácido láctico advindo do amido.

Para a produção de bioplásticos, o principal uso pode ser feito também de forma direta. Diversos estudos mostram o potencial de seu uso na obtenção de filmes bioplásticos ou embalagens para alimentos. Na obtenção de biocombustíveis ou ácido láctico, é necessária a conversão por hidrólise enzimática.

A hidrólise enzimática é um processo que utiliza as enzimas necessárias às biomossas amiláceas, em presença de água para liberação da sacarose no meio.

A ME é feita geralmente com a utilização de enzimas amilolíticas, que convertem os oligossacarídeos em glicose para obtenção do etanol, por exemplo. Geralmente há duas fases de obtenção, a primeira é a solubilização rápida realizada pelas enzimas α -amilases, que, nessa fase solubilizem a matéria-prima de forma integral no meio, facilitando o contato. Em seguida, as enzimas de glucoamilases executam de fato a conversão de amido em glicose, e, em seguida, a fermentação dessa glicose pode ser feita para a produção de etanol ou ácido láctico e posterior PLA.



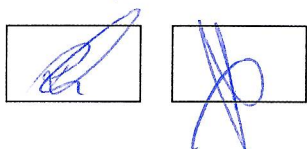
Para a obtenção dessa conversão facilitada, o uso de pré-tratamento se faz essencial.

Para a obtenção de bioplásticos, o uso de amido de milho ou amido de batata ou fécula de mandioca pode ser feita diretamente, sem o uso de ME.

Diversos estudos apontam que a obtenção pode ser feita apenas pela utilização do amido como matriz polimérica com a adição de plastificantes, com o glicerol. Para alcançar as propriedades dos plásticos flexíveis, a inclusão de orgânicos, por exemplo, como agente compatibilizante, que confere um melhoramento nas propriedades mecânicas, pode ser utilizado como aditivo. Importantes pesquisas nesse sentido já estão publicadas e devem ser consideradas na mudança desse contexto e melhoramento do desenvolvimento sustentável da Química verde.

Questão 3

Como já discutido, o uso de biomassa tem aumentado drasticamente, visto a atual situação global de contaminação e impactos severos acumulados por aumento excessivo dos processos tecnológicos industriais. O uso de biomassa lignocelulósicas tem se intensificado abruptamente, como meio de frear ou minimizar os impactos recentes.



A celulose é o principal meio de obtenção de glicose em materiais lignocelulósicos. Na hemicelulose são encontrados açúcares de pentose (xilose e arabinose) e a hexose (galactose, glicose, celobiose), enquanto a lignina é uma macromolécula que protege principalmente o material celulósico, o mais difícil de acessar.

As principais matérias-primas de obtenção são o sorgo de milho, cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante, moçambique, dentre outros.

A principal fonte regional, no Brasil é a cana-de-açúcar e seu principal processo de obtenção consiste na prensagem de seu caldo, que contribui para o setor alimentício, assim como pode ser utilizado para obtenção de biocombustíveis, bioplásticos e bioprodutos de plataforma. A cana-de-açúcar também tem resíduos de prensagem que possui uma grande quantidade de açúcares. Embora não seja de fácil acesso, seu uso é muito pesquisado e altas concentrações de conversão são reportadas na literatura.

Dentre os processos de purificação mais utilizados, a clarificação com terra diatomácea é a mais utilizada pela simplicidade e operadores industriais já extremamente conhecidos.

Já ainda falando em obtenção, os resíduos gerados pela extração de cana-de-açúcar e o capim-elefante, por exemplo, podem ser moídos em moedores simples como moedor de

facos, para homogeneização de tamanho de partículas e para aumentar a área superficial, alcançando maior eficiência de conversão.

As biomassas lignocelulósicas apresentam cerca de 30-40% de celulose, 25%-35% de hemicelulose e 20-30% de lignina, em geral. Alguns processos de pré-tratamento dessas biomassas são recomendados, além da moagem inicial, para maiores conversões.

→ Moimho de bolas: O moimho de bolas utiliza bolas de zinco em frascos que armazenam a biomassa, e, por rotação, ela picciona o material, que se degrada e quebra parte de sua cristalinidade. É um processo físico melhor que apenas a biomassa moída em moimho simples, mas de baixa eficiência se comparado com outros pré-tratamentos.

→ Hidrotérmico: Nesse pré-tratamento, a biomassa é disposta em um reator com temperatura e pressão elevadas, que podem variar entre 150-200°C e 20-30 bar, dependendo das condições operacionais, e na presença de água. Nessas condições, a biomassa se desestrutura, na verdade, há a desestruturação e solubilização da lignina e parte da hemicelulose na fração líquida. Dessa forma, a fração sólida do material tratada, rica em celulose pode ser secada e em seguida utilizada para a HE (hidrólise enzimática) ou HA (hidrólise ácida). Para a HE é necessário um conjunto de enzimas, seja na celulolíticos, que possuem conjuntos ~~de enzimas~~ ~~de enzimas~~ ~~de enzimas~~

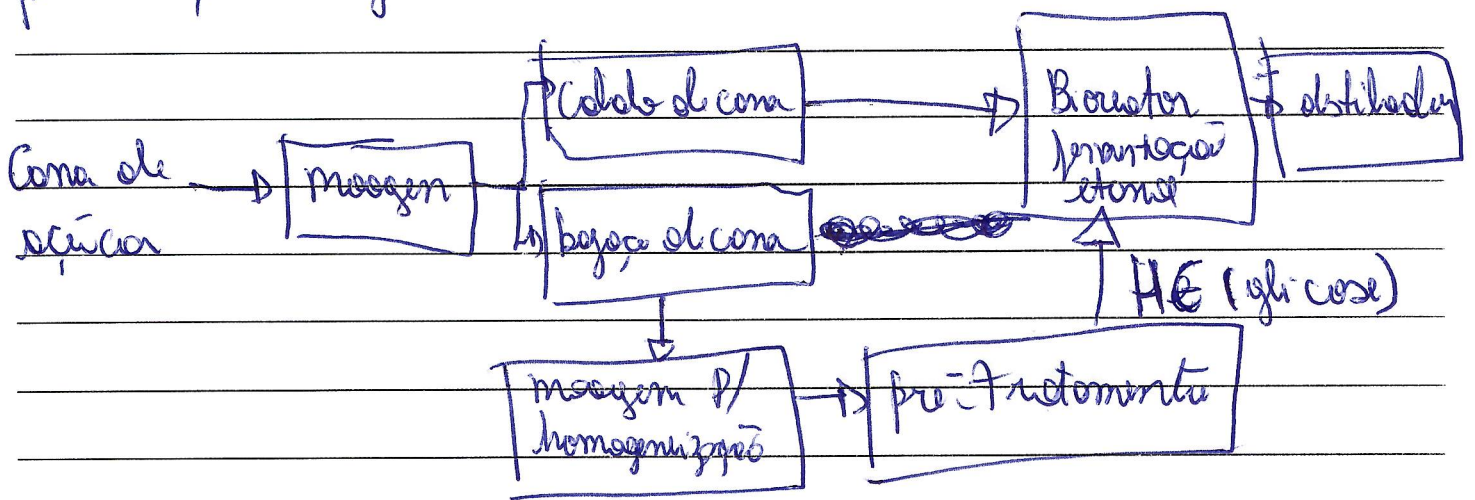
a celulose ou hemicelulose (o que depender p/o processo) em açúcares mais simples, como a glicose para celulose e xilose para a hemicelulose. As enzimas podem se classificar em:

Endoglucanases: Convertem celulose em glicose

Exoglucanases: Convertem a hemicelulose em xilose

β -glucosidases: Convertem xilose em 2 moléculas de glicose simples.

Diversos estudos mostraram que o uso de pré-tratamentos associados à HE aumentaram a conversão em até 3 vezes. A hidrólise enzimática converte em glicose para posterior obtenção de bioetanol. Nessas cases, este nos utilizando o resíduo, triturado & pré-tratado, obtendo o etanol de 2^o geração. A utilização com o colado de cana obtido diretamente da cana, competindo com o setor alimentício, temos a produção de etanol de 1^o geração. Abaixo segue um esquema de produção integrada de etanol.



Para obtenção de bioplásticos, inicialmente é necessário a obtenção de ácido lático a partir da conversão de glicose realizada a partir de celulose inicialmente obtida, conforme já relatado na parte de hidrólise. Daí, a fermentação deve ocorrer para a obtenção de PLA e até a possibilidade PMA.

Alguns produtos de plataforma como o ácido succínico pode ser obtido por uma outra rota, utilizando para isso o também açúcar convertido na hidrólise enzimática. Nesse caso, a fermentação posterior deve ser realizada em condições normalmente aeróbicas, com microrganismos específicos como a *Besha*. A obtenção de ácido succínico é uma vertente lucrativa, embora uma rota ainda complicada ~~para~~ para obtenção de produtos a partir do ácido succínico, como na produção de produtos ácidos e na obtenção de aditivos em resinas específicas.

Da lignina é possível a extração a partir por exemplo de pirólise (já explicada anteriormente), ou da utilização da fração líquida do pré-tratamento hidrotérmico, sendo útil na produção de resinas, fibras e outros produtos.