

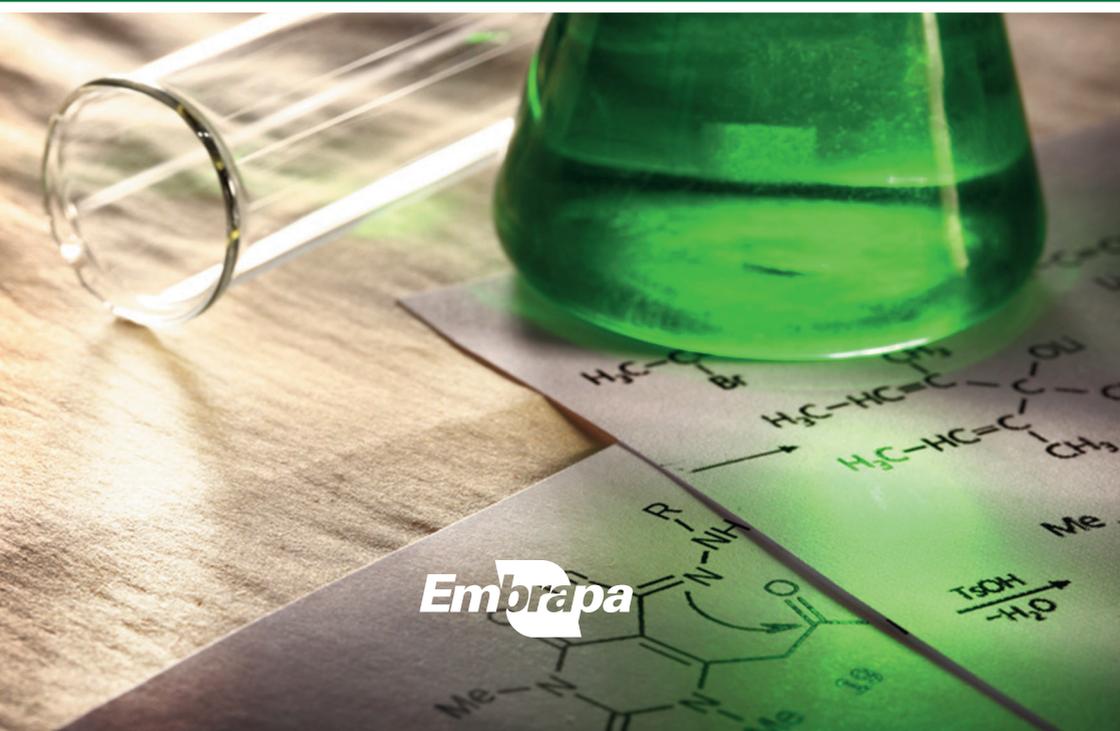


Biomassa

para Química Verde

Sílvio Vaz Júnior

Editor Técnico



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Biomassa para Química Verde

Sílvio Vaz Júnior
Editor Técnico

Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica, PqEB s/n, Brasília, DF

CEP: 70770-901

Caixa Postal: 40.315

Fone: (61) 3448-4246

Fax: (61) 3448-1589

www.cnpaeeembrapa.br

sac@cnpaeeembrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Secretária-Executiva: Lorena Costa Garcia

Membros: Eduardo Fernandes Formighieri, João Ricardo Moreira de Almeida, Larissa Andreani, Leonardo Fonseca Valadares, Maria Iara Pereira Machado

Supervisão editorial: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Revisão de texto: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Normalização bibliográfica: Maria Iara Pereira Machado

Fotos da capa: Sergey Yarochkin/Fotolia, MK/Fotolia

Capa, projeto gráfico, editoração eletrônica: Athalaia Gráfica e Editora

Tratamento de ilustrações: Paulo Roberto Pinto

1ª edição

1ª impressão (2013): 500 exemplares

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroenergia

B 615 Biomassa para química verde / editor-técnico, Silvio Vaz Júnior. –
Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2013.

196 p. ; il. color.

ISBN: 978-85-7035-230-9

1. Biomassa – química verde. 2. Agroindústria – Brasil. I.
Vaz Júnior, Silvio.

Autores

Carlos A. M. Santana

Economista, Mestre e Doutor em Economia Agrícola; pesquisador da Embrapa Estudos e Capacitação.

Clenilson Martins Rodrigues

Químico, Mestre e Doutor em Química; pesquisador da Embrapa Agroenergia.

Dasciana de Souza Rodrigues

Química Industrial, Mestre e Doutora em Engenharia Química; pesquisadora da Embrapa Agroenergia.

Frederico O. M. Durães

Engenheiro Agrônomo, Mestre em Agronomia e Doutor em Fitotecnia; pesquisador da Embrapa Produtos e Mercados.

José Dilcio Rocha

Engenheiro Químico, Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos e Doutor em Engenharia Mecânica; pesquisador da Embrapa Agroenergia.

Patrícia Verardi Abdelnur

Química, Mestre e Doutora em Química Orgânica; pesquisadora da Embrapa Agroenergia.

Peter Rudolf Seidl

Químico Industrial, Mestre e Doutor em Química; professor da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Sílvio Vaz Jr.

Químico, Mestre em Físico-Química e Doutor em Química Analítica; pesquisador da Embrapa Agroenergia;
silvio.vaz@embrapa.br.

Apresentação

Os conceitos de biorrefinaria e química verde enfocam o aproveitamento integral da biomassa, de modo que se crie cadeias de valor similares àquelas dos derivados do petróleo, porém com menor impacto negativo ao meio ambiente, de forma a contemplar sistemas integrados (matéria-prima, processo, produto e resíduos) sustentáveis, considerando-se, dentre outros aspectos, os balanços de energia e massa, o ciclo de vida e a redução de gases do efeito estufa.

Conceitos como estes são de fundamental importância para a exploração sustentável do agronegócio brasileira, além de promover o desenvolvimento de tecnologias nacionais. Assim, esta obra busca contribuir para o avanço no conhecimento e na aplicação da biomassa na química, de modo a se criar e consolidar novas oportunidades agroindustriais para o Brasil.

Boa leitura a todos!

Manoel Teixeira Souza Junior

Chefe-geral da Embrapa Agroenergia.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa Agroenergia pela oportunidade de elaboração e publicação desta obra.

Agradecem, também, ao Prof. Dr. Cláudio Mota do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela revisão técnica do texto.

Sumário

Prefácio	1
1 BIOMASSA E QUÍMICA VERDE	5
Princípios fundamentais	7
Oportunidades para a química verde no Brasil	11
Referências bibliográficas	13
2 OFERTA E DISTRIBUIÇÃO DE BIOMASSA NO BRASIL	17
Matérias-primas oleaginosas	19
Matérias-primas sacarídeas	26
Matérias-primas amiláceas	30
Matérias-primas lignocelulósicas	40
Considerações finais	43
Referências bibliográficas	45
3 ANÁLISE QUÍMICA DA BIOMASSA	49
Técnicas analíticas tradicionais aplicadas à biomassa lignocelulósica	52
Determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina	54
Determinação do perfil de açúcares	55
Determinação do perfil de ligninas	57
Análise composicional da biomassa	61
Técnicas analíticas avançadas aplicadas à biomassa	65
Técnicas espectroscópicas, cromatográficas e espectrométricas	65
Estudo de metabólitos por metabolômica	72
Avaliação da biomassa processada	73
Considerações finais	75
Referências bibliográficas	76

4 PROCESSOS QUÍMICOS CATALÍTICOS	87
Processos catalíticos aplicados à biomassa lignocelulósica	90
Análise da composição e caracterização	93
Pré-tratamento	94
Síntese orgânica	95
Separação e purificação	99
Estudo do potencial industrial	100
Escalonamento	101
Tratamento de efluentes residuais	102
Referências bibliográficas	103
5 PROCESSOS BIOQUÍMICOS	111
Produtos obtidos da biomassa por processos bioquímicos	114
Processos bioquímicos para transformação da biomassa	115
Conversão de matérias-primas lignocelulósicas	122
Conversão de matérias-primas oleaginosas	124
Conversão de matérias-primas sacarídeas e amiláceas	125
Avanços no desenvolvimento de processos bioquímicos	126
Processos microbianos	126
Processos enzimáticos	128
Aproveitamento de componentes minoritários da biomassa	131
Referências bibliográficas	132
6 A PLATAFORMA TERMOQUÍMICA	139
A cogeração na indústria brasileira	143
O processo de pirólise rápida da biomassa	148
Os produtos primários	151
A pirólise rápida como uma etapa de pré-tratamento de biomassa	154
Aplicações potenciais dos produtos	154
Os gargalos das etapas de transformação	154
A carbonização para a produção de carvão vegetal	159
O processo de gaseificação para a produção de gás de síntese	161
As aplicações do gás de síntese	163
Referências bibliográficas	165

7 POTENCIALIDADES DA BIOMASSA PARA A QUÍMICA VERDE	169
Desafios científicos	177
Desafios técnicos	177
Desafios econômicos	178
Referências bibliográficas	179

Prefácio

A necessidade de desenvolvimento de novas matérias-primas renováveis para a química, em substituição ao petróleo, tem se mostrado como um desafio estratégico para o século XXI. Neste contexto, o uso dos diferentes tipos de biomassa vegetal – amilácea, lignocelulósica, oleaginosa e sacarídea – pode se consolidar tanto como uma alternativa de uso de matérias-primas mais baratas e menos poluentes, bem como um modelo de agregação de valor econômico às cadeias agroindustriais, como as da soja, cana-de-açúcar, milho, florestas, entre outras. Tais linhas de ação poderão, sobretudo, contribuir para a sustentabilidade dos processos de produção de diferentes tipos de produtos químicos orgânicos, desde detergentes a fármacos, os quais são de largo uso na atualidade.

A química verde surge como uma nova filosofia dentro das ciências químicas para quebrar velhos paradigmas, como a grande geração de resíduos e o uso intensivo de petroquímicos, através de uma visão holística dos processos em laboratórios e em indústrias. Tal visão, descrita em 12 princípios, busca revigorar a química por meio da redução da geração de resíduos, economia atômica e energética, e uso de matérias-primas renováveis, entre outras considerações de grande relevância.

No caso do uso de matérias-primas renováveis, esta é uma questão extremamente estratégica para o Brasil, por ser

um dos principais países produtores de biomassa e, consequentemente, um dos maiores geradores de resíduos agroindustriais. Desse modo, o aproveitamento da biomassa pela química abre-se como uma nova possibilidade de negócios e de geração de riquezas para o país, além de propiciar menor impacto negativo ao meio ambiente.

Os compostos químicos são os produtos com maior potencial de agregação de valor a uma determinada cadeia da biomassa, dada à importância da indústria química convencional e da química fina em diferentes setores da economia, podendo-se destacar compostos que podem ser utilizados como bloco-construtores, intermediários de síntese e polímeros. Por outro lado, a necessidade de desenvolvimento de tecnologias para a obtenção desses produtos apresenta consideráveis gargalos a serem superados, tanto técnicos, quanto científicos e de mercado.

Esta publicação trata do potencial técnico-econômico da utilização da biomassa como matéria-prima para a química, a partir da visão da química verde, mostrando um cenário relacionado com as perspectivas e os desafios para o desenvolvimento de uma química renovável brasileira.

Sílvia Vaz Jr.

Brasília (DF), setembro de 2013.



Biomassa e Química Verde

Peter Rudolf Seidl

A questão ambiental tomou uma dimensão global nos anos 1990 como consequência de uma série de acidentes químicos, como o desastre de Bhopal na Índia, assim como problemas de contaminação por produtos usados como medicamentos ou defensivos químicos (AMATO, 1993). A questão do aquecimento global tem um impacto direto nas empresas, que têm sido pressionadas a mudarem seus hábitos convencionais de produção e de desenvolvimento de produtos. Hoje, as organizações não podem mais ignorar a questão ambiental que, associada com diminuição progressiva das fontes fósseis de energia e matéria-prima, tem levado a mudança de paradigmas e como consequência, novos modelos de negócio.

A resposta da indústria química aos novos tempos foi o movimento relacionado com o desenvolvimento da **química verde**. Ela começou no início dos anos noventa, principalmente nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália, com a introdução de novos conceitos e valores para as diversas atividades fundamentais da química, bem como, para os diversos setores correlatos da atividade industrial e econômica. Esta proposta logo se ampliou para envolver a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e a OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) no estabelecimento de diretrizes para o desenvolvimento da química verde em nível mundial.

A contribuição da química para o desenvolvimento sustentável da biodiversidade brasileira foi objeto de um *workshop* realizado em Manaus, AM, em novembro de 1993, pouco depois da Rio-92. O evento serviu para evidenciar as vantagens de agregar valor a produtos extraídos de maneira sustentável em lugar de extinguir este valioso recurso natural. Um longo esforço foi desenvolvido com o apoio dos representantes das várias universidades, institutos de pesquisas, federações de indústrias, centros de pesquisas de empresas brasileiras, organizações de classe do setor químico e do Senado Federal, através da Comissão Mista de Acompanhamento das Mudanças Climáticas. Como fruto deste esforço, foi formalizada ao Ministro de Ciência e Tecnologia, em agosto de 2007, a proposição de apoio governamental à criação da Rede e da Escola Brasileira de Química Verde, durante a realização do 1º Workshop Internacional de Química Verde realizado em novembro de 2007, em Fortaleza (CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E MEIO AMBIENTE, 2007). Nesse contexto, o Ministério de Ciência e Tecnologia encomendou ao Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) a proposta de estruturação de uma Rede Brasileira de Química Verde e da criação da Escola Brasileira de Química Verde, como pilares organizacionais de uma estratégia nacional de C,T&I na área (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). O CGEE desenvolveu juntamente com uma efetiva representação da comunidade científica e tecnológica nacional, inclusive empresas, um amplo estudo dos principais temas correlacionados com a Química Verde, tendo como foco, a experiência nacional nesta área; bem como, as potencialidades da nossa biodiversidade e a estreita cooperação

com a indústria nacional para compor uma proposta de desenvolvimento da química verde no Brasil.

A proposta assim colocada almeja integrar este esforço com alguns programas que vem sendo desenvolvidos de forma isolada e em desenvolvimento no país, tendo em vista promover a Química Verde no país como uma estratégia de desenvolvimento sustentável nacional, tendo a pós-graduação nacional, notadamente as áreas da biologia, química e engenharia química, como o patamar deste salto científico e tecnológico.

Princípios fundamentais

No decorrer das últimas duas décadas, formou-se um consenso sobre doze princípios fundamentais da química verde (TUNDO et al., 2000). São eles:

1. **Prevenção:** prevenir é melhor do que remediar áreas poluídas;
2. **Eficiência atômica:** os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
3. **Síntese segura:** devem ser desenvolvidos métodos sintéticos que utilizem e gerem substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
4. **Desenvolvimento de produtos seguros:** deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;

5. **Uso de solventes e substâncias auxiliares seguros:** a utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
6. **Busca pela eficiência energética:** os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes;
7. **Uso de matérias-primas renováveis:** o uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
8. **Formação de derivados deve ser evitada:** processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos ou químicos devem ser evitados;
9. **Catálise:** o uso de catalisadores, tão seletivos quanto possível, deve ser adotado em substituição aos reagentes estequiométricos;
10. **Produtos degradáveis:** os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: o monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverão ser viabilizados. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: a escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, deve buscar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

Tais conceitos, que também se referem à produção limpa e a inovações verdes, já estão relativamente difundidos em aplicações industriais, particularmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam rigoroso controle na emissão de agentes poluentes. Baseiam-se no pressuposto de que processos químicos com potencial de impactar negativamente o meio ambiente venham a ser substituídos por processos menos poluentes ou não poluentes. Tecnologia limpa, prevenção primária, redução na fonte, química ambiental e química verde são denominações que surgiram e foram cunhadas no decorrer das últimas duas décadas para traduzir esse importante conceito. A palavra “verde” é sinônima de limpo e tem uma conotação política; a química é o centro da questão ambiental; sustentabilidade ambiental, social e econômica traduz o futuro desejado; e química verde reflete a união dessas ideias.

No caso do Brasil, o sétimo princípio - uso de matérias-primas renováveis – destaca-se como uma grande oportunidade

estratégica para o país se inserir e até liderar segmentos relacionados a diversas áreas da química verde em nível mundial, como será visto no item seguinte.

A Conferência das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável, mais conhecida como Rio + 20 (CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2012), propiciou uma oportunidade para que os principais executivos da indústria química mundial assumissem compromissos com a sustentabilidade em nome de suas empresas (HOGUE, 2012). Estes compromissos foram detalhados pelo representante da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) em uma mesa redonda sobre “Estratégias Brasileiras para a Inclusão da Química Verde sobre o Processo Produtivo” (FREIRE, 2012). Interesse na cadeia de valor baseada na transformação de matérias-primas da biomassa em produtos químicos está incentivando o desenvolvimento de processos de fabricação sustentáveis (GALLEZOT, 2012). Neste particular cabe ressaltar a distinção entre química verde e o que é conhecido como “química do verde”. A primeira é baseada nos 12 princípios anteriormente comentados, que, em países como o Brasil, coloca grande ênfase em matérias-primas renováveis. Por outro lado, ainda há certa fascinação com tudo que é natural, assim existem empresas que fazem o seu *marketing* em produtos “naturais” ou “isentos de química”. Existem vários exemplos de processos baseados em matérias-primas naturais, ou renováveis, que não são mais favoráveis que os baseados em matérias-primas fósseis em termos de critérios como: consumo de água ou energia, emissão de gases do efeito estufa, potencial de risco ou outro critério aplicado ao desenho de um processo “verde”.

Oportunidades para a química verde no Brasil

O Brasil se encontra em uma posição privilegiada para assumir a liderança no aproveitamento integral da biomassa pelo fato de possuir a maior biodiversidade do planeta; dispor de: intensa radiação solar; água em abundância; diversidade de clima e pioneirismo na produção de biocombustíveis da biomassa em larga escala, com destaque para a indústria canavieira ou do etanol. O país reúne, ainda, condições para ser o principal receptor de recursos de investimentos provenientes do mercado de carbono no segmento de produção e uso de bioenergia, por ter no meio ambiente a sua maior riqueza e apresentar uma enorme capacidade de absorção e regeneração atmosférica.

O papel futuro do agronegócio brasileiro, que se configura como uma das mais expressivas contribuições para a economia nacional, agora apresenta uma oportunidade real para instalar a inovação química através da agregação de valor às matérias-primas renováveis permitindo, assim, que se passe de uma economia de exportação de *commodities* para uma economia de produtos inovadores e de alto valor agregado – a **bioeconomia**. A plena aceitação e adoção deste novo campo de atividades da química nos anos recentes se deve ao esforço bem sucedido de se acoplar os interesses da inovação química simultaneamente com os objetivos da sustentabilidade.

No que diz respeito às matérias-primas, duas categorias dominam a pesquisa hoje: primeira e de segunda geração. As de primeira geração são produzidas a partir de culturas ricas em carboidratos, amido e óleo; as de segunda geração

utilizam como biomassa o resíduo de partes de culturas não comestíveis. Como exemplo, pode-se citar a rota sucroquímica onde, a partir da cana-de-açúcar, são produzidos produtos químicos dos mais diversos tipos e aplicações, como plásticos “verdes”, além da produção do etanol como biocombustível. Neste contexto, as biorrefinarias se tornam uma alternativa para o presente e o futuro da indústria química, pois compreendem instalações e processos através dos quais matérias-primas renováveis e seus resíduos são transformados em biocombustíveis, produtos químicos de alto valor agregado, além de energia, insumos e alimentos. É uma estrutura análoga à das refinarias de petróleo, que fabricam múltiplos produtos, como combustíveis (em grande volume) e, com o objetivo de ampliar a lucratividade, produzem uma parcela de produtos químicos de alto valor agregado.

O Brasil vem se destacando pela produção dos chamados plásticos “verdes”, os quais apresentam uma série de vantagens ambientais em relação aos produtos feitos a partir de combustível fóssil, pois estudos demonstram que em média, para cada tonelada de plástico verde produzido, 2,3 toneladas de CO₂ são capturadas da atmosfera durante o plantio da cana-de-açúcar.

Desse modo, o potencial brasileiro de uso da biomassa como matéria-prima para a química se destaca frente a outros países devido, principalmente, a sua grande e diversificada produção agroindustrial. Saber aproveitar estas vantagens de um modo sustentável, principalmente quanto ao meio ambiente e à biodiversidade, poderá levar a uma grande geração de riquezas e de conhecimento estratégico para o país.

Referências bibliográficas

AMATO, I. The slow birth of green chemistry. **Science**, Washington, v. 259, p. 1538 – 1541, 1993.

CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E MEIO AMBIENTE. Brazilian network on green chemistry – awareness, responsibility and action. CENEA: Fortaleza/CE, 18 a 21 de novembro de 2007.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. CGEE: Brasília/DF, 2010, 433 p.

CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. **Rio + 20**. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/rio20/>>. Acesso em: dez. 2012.

FREIRE, E. Estratégia brasileira para inclusão da química verde no setor produtivo. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v. 736, p. 11, 2012.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, London, v. 41, p. 1538 - 1558, 2012.

HOGUE, C. Rio roundup. **Chemical & Engineering News**, Washington, v. 28, p. 10 – 14, 2012.

TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D.S.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MIYAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W. Synthetic pathways and process in green chemistry – introductory overview. **Pure and Applied Chemistry**, London, v. 72, p. 1207 – 1228, 2000.



Oferta e Distribuição de Biomassa no Brasil

Carlos A. M. Santana e Frederico O. M. Durães

A biomassa vegetal é um produto direto da fotossíntese, por meio da qual o gás carbônico (CO_2) é convertido em açúcares, os quais, posteriormente, são convertidos nos polímeros estruturais *amido*, *celulose*, *hemicelulose* e *lignina*. O aproveitamento energético e químico da biomassa se dá através de plataformas tecnológicas complexas, as quais dependem, por sua vez, do tipo de matéria-prima e da eficiência adequada dos processos de conversão. Neste capítulo serão tratadas quatro classes de biomassa a serem utilizadas como matérias-primas renováveis para a química: as *oleaginosas*, as *amiláceas*, as *sacarídeas* e as *lignocelulósicas*.

Quando é buscada a utilização da biomassa pela química, há que se considerar a qualidade e a disponibilidade competitiva da primeira, além da eficiência de processos de conversão e aproveitamento de resíduos/coprodutos, associados à governança de ordenamento territorial, infraestrutura e logística; tais pontos constituem os fatores críticos para a exploração econômica da biomassa. A contribuição da biomassa, por exemplo, para a sustentabilidade da matriz energética brasileira e mundial é uma questão estratégica para os países e regiões; porquanto, associa recursos naturais, inteligência e parcerias. Fundamentalmente, é uma oportunidade para

o desenvolvimento da “agricultura de alimentos” conjugado com a “agricultura de energia” e com a “agricultura de matérias-primas”. Os resultados e impactos estão na capacidade de integrar a visão agrícola e industrial dos negócios de base tecnológica. Biocombustíveis, sobretudo etanol e biodiesel, são produzidos em larga escala porque a energia advinda da biomassa baseia-se por alguns princípios fundamentais quanto à fonte primária ou secundária de energia, matérias-primas de qualidade e disponibilidade, processos de conversão eficientes, infraestrutura e logística, e uma crescente percepção coletiva e individual de “mudança de matriz energética” – de fóssil para renovável, com a última representada pela biomassa.

O Brasil, com 851 milhões de hectares territoriais e comprovada evolução competitiva no agronegócio tropical, apresenta condições naturais (solo, água e clima), mão-de-obra, tecnologia e capacidade gerencial e técnica para ser um dos principais *players* mundiais no negócio da biomassa, tanto para fins energéticos, como para a produção de compostos químicos renováveis. E, por certo, tem uma situação ímpar favorável à expansão das cadeias de produção. Uma questão relevante, e que pode auxiliar ao desenvolvimento de princípios de química verde em escala industrial, é que o Brasil já se constitui em um grande mercado consumidor de biocombustíveis - biodiesel e etanol.

Considerando-se o cenário mundial de produção de biomassa, o Brasil se destaca por possuir uma grande variedade de matérias-primas disponíveis para a química verde ou para a química renovável, considerando-se que ambas aqui se referem ao uso da biomassa como matéria-prima para a química. A disponibilidade das quatro classes de matérias-primas

anteriormente citadas, utilizadas na produção de biocombustíveis e outros produtos da química renovável, tem crescido substancialmente no País ao longo dos anos. Vários fatores explicam essa tendência, entre outros, os avanços científicos e tecnológicos registrados pela agricultura brasileira, o empreendedorismo dos produtores nacionais, o ambiente de políticas públicas domésticas e a grande dotação de recursos naturais.

Matérias-primas oleaginosas

As principais matérias-primas oleaginosas para a química renovável compreendem a soja, algodão, mamona, palma-de-óleo (dendê), girassol e o amendoim. O primeiro desses produtos é o principal insumo atualmente utilizado pela indústria nacional na produção de biodiesel. A produção doméstica dessa oleaginosa expandiu a uma taxa média anual de 7,5% no período 1991-2011, aumentando de 14,9 milhões de toneladas para 74,8 milhões de toneladas. Geograficamente, a produção se concentrou nas regiões Centro-Oeste e Sul (Tabela 1). No triênio 2009-2011 elas responderam por 83% da produção total brasileira deste produto.

Como produtos desta classe de matérias-primas podem-se destacar óleos refinados e não refinados, ácidos graxos, biodiesel, glicerina, sabões e polímeros.

Em nível estadual, a produção de soja tem sido maior no Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás e Mato Grosso do Sul. No primeiro desses Estados, o volume produzido no triênio 2009-2011 alcançou, aproximadamente, 19 milhões de toneladas (Tabela 1); ou seja, a mais elevada entre todas as demais Unidades da Federação. A produção de soja tem crescido

Tabela 1. Produção brasileira de soja por Unidades da Federação; média dos triênios (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	18.914.496	24.593.781	29.562.517	37.611.901	50.883.818	56.718.306	66.972.391
Rondônia	7.545	7.647	11.062	62.897	174.235	281.443	387.249
Roraima					31.400	24.500	5.973
Pará			2.140	4.143	115.663	188.330	255.722
Tocantins	15.557	36.044	93.917	192.306	645.096	789.624	1.020.069
Maranhão	39.812	146.765	306.995	502.527	853.662	1.106.300	1.368.289
Piauí	2.225	17.695	57.708	106.764	418.654	616.095	931.035
Ceará					1,101	1,259	3,366
Bahia	504.423	882.169	1.117.180	1.459.905	2.107.554	2.345.678	3.017.265
Minas Gerais	1.022.131	1.126.228	1.232.929	1.593.602	2.644.468	2.479.440	2.864.917
São Paulo	937.772	1.216.900	1.285.760	1.368.770	1.755.609	1.446.014	1.337.159
Paraná	3.911.905	5.822.596	7.217.248	8.447.449	10.240.368	11.013.386	12.986.244
Santa Catarina	350.685	427.776	478.750	529.650	653.779	952.243	1.287.691
Rio Grande do Sul	4.645.583	5.175.415	5.228.208	5.782.081	5.855.184	8.389.412	10.074.299
Mato Grosso do Sul	2.059.431	2.226.652	2.434.187	2.956.078	3.697.370	4.523.448	4.822.089
Mato Grosso	3.499.960	5.281.380	6.920.654	9.997.547	15.081.780	16.224.095	19.183.715
Goiás	1.821.069	2.139.798	3.097.679	4.516.897	6.464.916	6.186.750	7.255.365
Distrito Federal	96.398	86.658	77.131	89.138	147.653	147.303	172.189

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

substancialmente em outros Estados, particularmente naqueles que conformam a região conhecida como MATOPIBA (Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia).

Uma segunda matéria-prima oleaginosa largamente produzida no Brasil é o algodão. O algodoeiro é uma planta que permite a produção de vários subprodutos, entre eles o óleo comestível, a ração que fornece energia e proteína para ruminantes, e a farinha de algodão, cujas propriedades para a formação de filmes das proteínas de algodão estão sendo pesquisadas para a produção de materiais biodegradáveis. Vários estados brasileiros produzem algodão, principalmente aqueles localizados na região Nordeste e Centro-Oeste. Entretanto, a produção é mais acentuada na Bahia e no Mato Grosso (Tabela 2). No triênio 2009-2011, estes dois Estados responderam por aproximadamente 82% da quantidade total produzida no País.

A mamona é outra matéria-prima oleaginosa disponível no Brasil. O óleo produzido por ela possui alta viscosidade e alta solubilidade em álcool a baixa temperatura. Ele é utilizado de diferentes maneiras, por exemplo, na produção de biodiesel e na medicina popular como purgativo. A disponibilidade nacional desta matéria-prima é bem menor do que várias outras existentes no País. No triênio 2009-2011, a produção brasileira de mamona alcançou 102 mil toneladas (Tabela 3). A maior parte dessa quantidade veio do Nordeste e em particular, da Bahia e do Ceará.

Além das oleaginosas acima descritas, o Brasil produz também outras três, a palma-de-óleo (dendê), o girassol e o amendoim. A produção total da primeira delas aumentou de 611 mil toneladas no triênio 1991-1993 para 1,2 milhão em 2009-2011 (Tabela 4). Praticamente, dois Estados foram responsáveis os por este resultado - Pará e Bahia.

Tabela 2. Produção brasileira de algodão herbáceo (em caroço) por Unidade da Federação; média dos triênios (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	1.677.188	1.248.118	1.156.773	2.272.213	3.221.303	3.664.241	3.639.368
Rondônia	12.637	2.571	2.488				
Tocantins		285	1.057		6.052	3.249	14.873
Maranhão	384	805	317	6.181	20.722	27.986	48.895
Piauí	5.708	20.874	3.892	3.356	7.131	34.035	34.674
Ceará	23.236	33.600	21.016	29.964	12.910	6.546	3.177
Rio Grande do Norte	7.797	17.742	3.365	10.151	11.199	5.834	2.787
Paraíba	10.661	15.150	7.418	8.893	11.578	4.396	1.448
Pernambuco	2.097	4.079	1.174	3.180	2.005	2.023	1.153
Alagoas	1.054	2.544	2.040	6.144	2.374	2.060	288
Bahia	114.417	85.386	58.041	160.913	600.975	1.034.480	1.164.319
Minas Gerais	85.287	61.410	98.490	86.697	124.676	88.313	75.297
São Paulo	353.775	249.100	167.695	156.216	207.677	106.015	35.600
Paraná	814.999	413.193	131.574	128.216	80.204	21.757	3.714
Mato Grosso do Sul	80.138	90.384	87.926	150.456	174.162	152.162	171.306
Mato Grosso	75.654	84.280	326.607	1.223.141	1.544.311	1.908.594	1.803.404
Goiás	87.307	144.065	242.838	293.960	402.342	262.072	277.845

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Tabela 3. Produção brasileira de mamona (baga) por Unidade da Federação; média do triênio (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	91.662	42.845	49.162	96.136	130.410	105.094	102.142
Piauí	4.418	797	73	220	2.449	3.086	910
Ceará	4.460	2.583	436	1.774	6.254	4.615	9.337
Rio Grande do Norte					862	234	42
Paraíba		46	13	5	726	791	143
Pernambuco	3.840	3.469	1.282	451	2.079	2.584	3.485
Bahia	65.989	32.898	43.200	73.467	106.691	80.298	76.982
Minas Gerais	581	334	634	4.394	2.939	5.612	8.362
São Paulo	9.177	1.460	1.054	3.203	1.660	2.182	1.078
Paraná	2.564	151	24	814	849	681	1.570
Rio Grande do Sul			15	18		1.886	169
Mato Grosso do Sul	384	378		93	555	493	
Mato Grosso			1.192	11.607	5.253	1.112	54

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Tabela 4. Produção brasileira de palma-de-óleo por Unidade da Federação; média do triênio (cacho de coco, toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	611.781	694.137	735.392	722.906	903.027	1.124.036	1.238.768
Amazonas			590	183		182	2.101
Pará	410.370	551.254	542.760	550.013	738.303	932.357	1.019.131
Bahia	157.508	126.822	159.375	172.709	164.602	191.497	217.536

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Tabela 5. Produção brasileira de girassol (em grão) por Unidade da Federação, 2005-2011, (toneladas).

Estados	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Brasil	60.735	87.362	104.923	148.297	100.905	86.608	77.932
Ceará	-	-	-	402	1.266	838	1.131
Rio Grande do Norte	-	-	-	1.231	1.246	1	63
Paraíba	-	-	-	-	-	8	83
Sergipe	-	-	-	-	-	880	374
Bahia	482	30	3.679	999	1.933	437	431
Minas Gerais	-	-	-	-	-	4.584	6.393
São Paulo	-	-	-	-	806	700	107
Paraná	3.657	1.891	1.904	2.109	1.398	130	44
Santa Catarina	-	-	66	2	-	-	-
Rio Grande do Sul	9.292	30.038	30.989	28.460	30.307	15.667	10.346
Mato Grosso do Sul	12.212	16.456	9.089	6.583	2.350	5.175	3.275
Mato Grosso	22.207	29.370	32.202	81.556	54.725	41.514	43.922
Goiás	12.383	9.187	26.994	26.955	6.718	16.674	11.667

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

O girassol é uma cultura relativamente nova no País. Ela começou a ser produzida na segunda metade dos anos 2000. Durante o período 2005-2011 sua produção nacional expandiu a uma taxa média anual de 2,5%, passando de 60 mil toneladas para 78 mil (Tabela 5). O Centro-Oeste foi a região que apresentou o maior aumento de produção, seguida a uma boa distância pelo Sul e Sudeste, respectivamente. Os maiores volumes de produção provêm de Mato Grosso e Goiás.

A produção nacional de amendoim também cresceu significativamente nos últimos anos, aumentando de 156 mil toneladas no triênio 1991-1993 para 276 mil em 2009-2011. Vários Estados produzem esta oleaginosa; entretanto, São Paulo tem sido responsável por mais de 70% da quantidade total produzida na última década.

Um segundo aspecto importante para o uso dessas oleaginosas como matérias-primas é a distribuição da oferta ao longo do ano. Nesse sentido, o calendário de plantio e colheita da principal matéria-prima atualmente utilizada na produção de biodiesel, a soja, indica um bom potencial de complementariedade com outras culturas oleaginosas, como as palmáceas, para o suprimento do mercado doméstico.

A maioria dos Estados brasileiros planta a soja no período outubro-dezembro e a colhem, em geral, em abril. Paraná e Mato Grosso, os dois maiores produtores, concentram o plantio e a colheita em novembro e março, respectivamente. Dado esse calendário, a indústria nacional conta com uma maior disponibilidade de soja no período março-maio, quando ocorre a principal fase de comercialização. No caso da mamona, mais de 75% da produção nos últimos cinco anos provem da Bahia. Neste Estado, o plantio é realizado principalmente durante o

período da 2^a quinzena de novembro à 1^a quinzena de dezembro, e a colheita nos meses de junho e julho. Portanto, os períodos de colheita da soja e da mamona proporcionam distribuição razoável de matéria-prima oleaginosa para a indústria química nacional. Essa distribuição poderá tornar-se melhor com a expansão da produção de palma-de-óleo no País.

Matérias-primas sacarídeas

A química renovável brasileira dispõe também de uma oferta nacional importante de matérias-primas sacarídeas. De um modo geral, as matérias-primas sacarídeas fornecem a sacarose, dissacarídeo formado por glicose e frutose, para a obtenção do etanol, a partir do qual pode-se obter ésteres, éteres, monômeros para a formulação de polímeros “verdes” e de resinas; pode-se obter também outros compostos a partir da sacarose, como ácidos orgânicos. Convencionou-se chamar de *sucroquímica* ao uso da sacarose pela indústria química, e *alcoholquímica* ao uso do etanol como molécula precursora de grande número de compostos químicos de largo uso na indústria química.

A principal das matérias-primas sacarídeas na atualidade é a cana-de-açúcar, devido a sua larga utilização na produção de etanol, açúcar (sacarose) e eletricidade. A produção doméstica desta matéria-prima expandiu substancialmente no período 1991-2011 - taxa de crescimento anual média de 5,4% - aumentando de 261 milhões de toneladas para 734 milhões. Geograficamente, a produção tem como principal origem a região Sudeste. São Paulo e Minas Gerais são, na atualidade, os maiores produtores. O primeiro registrou uma produção

média de 421 milhões de toneladas no triênio 2009-2011 e o segundo 62 milhões (Tabela 6).

A região Centro-Oeste também ocupa uma posição de destaque em termos de produção de cana-de-açúcar. Goiás e Mato Grosso do Sul despontam entre as demais Unidades da Federação por apresentar as taxas de crescimento de produção mais elevadas. Como resultado deste desempenho, Goiás produziu um volume médio de 49 milhões de toneladas durante o período 2009-2011 e Mato Grosso do Sul 32 milhões.

As regiões Nordeste e Sul figuram em terceiro e quarto lugar no *ranking* nacional de produção de cana-de-açúcar. Pernambuco e Alagoas são os Estados que mais contribuem para a produção nordestina e Paraná é o principal produtor na região Sul (Tabela 6).

Além da cana-de-açúcar, a química renovável brasileira dispõe também de outra matéria-prima importante, o sorgo sacarino. Sua produção está apenas se iniciando no País; contudo, apresenta um grande potencial de uso em diversos segmentos da indústria. Atualmente, o segmento preferencial refere-se ao cultivo de sorgo em usinas de grande porte para fornecer matéria-prima na entressafra de cana para a produção de etanol.

Segundo May e Durães (2012), o sorgo sacarino é a planta que mais se adapta ao setor sucroalcooleiro, principalmente quando cultivado no verão, visando fornecer matéria-prima de qualidade para abastecer o mercado na entressafra da cana-de-açúcar, de forma a reduzir a instabilidade do mercado de etanol no Brasil. Na região Centro-Sul, a colheita da cana vai de abril a dezembro. O sorgo, plantado de setembro a novembro, é colhido entre janeiro a março, época de entressafra da cana. Uma característica adicional do sorgo é que por ser uma

Tabela 6. Produção brasileira de cana-de-açúcar por Unidade da Federação; média do triênio (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	258.964.492	304.302.438	336.905.126	344.934.450	411.391.546	557.472.717	714.358.666
Rondônia	22.021	18.718	21.940	17.879	4.562	116.537	235.260
Acre	15.984	3.239	5.922	9.389	2.359	41.665	108.315
Amazonas	60.810	54.948	113.975	233.648	267.714	353.044	337.377
Roraima	698		634	999	1.228	1.319	1.405
Pará	409.360	415.793	393.594	425.105	459.052	623.607	694.245
Amapá	173	703	1.740	1.740	1.985	2.612	2.990
Tocantins	161.615	176.343	120.714	172.499	159.595	262.694	1.181.487
Maranhão	1.854.327	1.295.193	1.131.214	1.095.941	1.774.641	2.584.196	2.891.481
Piauí	1.077.863	759.737	476.695	399.695	549.208	732.758	873.401
Ceará	2.429.095	1.701.343	1.680.178	1.729.991	1.764.041	2.046.353	2.279.931
Rio Grande do Norte	2.352.503	2.370.812	1.973.859	2.324.195	3.232.287	3.777.703	3.934.620
Paraíba	5.955.979	5.018.900	3.707.959	4.622.380	5.804.728	6.192.811	6.122.035
Pernambuco	21.017.245	19.569.228	17.546.657	16.256.539	18.217.451	19.197.486	19.493.864

Continuação da Tabela 6.

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Alagoas	19.268.224	21.355.878	26.744.882	27.220.514	25.742.838	25.903.390	26.804.526
Sergipe	1.708.846	1.314.600	1.356.383	1.282.030	1.641.065	2.252.181	2.979.336
Bahia	3.356.668	3.869.125	4.734.126	4.561.143	5.096.138	6.039.626	5.830.439
Minas Gerais	16.893.476	15.423.298	16.912.268	18.637.247	23.501.787	39.622.855	62.239.830
Espírito Santo	1.783.783	2.195.173	2.407.302	2.617.831	4.035.435	4.606.400	5.082.248
Rio de Janeiro	7.367.398	7.247.292	7.455.856	6.464.128	7.814.260	6.461.128	6.004.631
São Paulo	143.449.000	180.460.000	196.984.000	200.226.498	240.772.835	334.818.743	420.796.014
Paraná	13.160.889	19.947.946	26.104.063	26.232.955	31.428.545	43.683.037	49.033.620
Santa Catarina	818.084	513.788	467.770	600.143	618.118	717.233	551.246
Rio Grande do Sul	971.665	902.639	930.974	1.025.960	1.023.600	1.341.592	1.381.378
Mato Grosso do Sul	4.020.870	4.775.240	6.245.640	7.323.201	9.372.319	16.404.522	31.633.585
Mato Grosso	3.688.416	6.879.057	10.049.355	10.742.883	13.851.282	14.801.109	14.941.770
Goiás	7.118.286	8.013.871	9.319.792	10.696.865	14.183.599	24.849.869	48.856.611
Distrito Federal	1.447	9.572	17.847	13.048	20.875	38.251	67.022

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

planta de ciclo curto (110 a 120 dias), propagada por sementes, é totalmente mecanizável e possível de ser processado com a mesma tecnologia industrial desenvolvida para a cana.

A cultura do sorgo sacarino ainda está em desenvolvimento; portanto, não dispõe de série histórica oficial. Estimativas recentes indicam que a área plantada partiu de pouco mais de 3.000 hectares na safra 2010/2011 para mais de 20.000 hectares na de 2011/2012. Considerando esta área de 20.000 ha, com uma produtividade potencial de 2.000 L de etanol e uma produção de 40 toneladas de colmos por hectare, espera-se um potencial de negócios equivalente a 40 milhões de L de etanol. Ainda é uma oferta tímida do produto perante o tamanho do mercado de etanol no Brasil, mas com a melhoria no manejo da cultura e a introdução de novas cultivares de maior potencial de produção, esses valores podem até duplicar por área cultivada.

O interesse pela cultura do sorgo sacarino está fundamentalmente relacionado ao setor sucroalcooleiro, abrangendo usinas de grande porte presentes, principalmente, no Centro-Oeste e no Sudeste do Brasil como negócio preferencial. Entretanto, apresenta potencial de expansão em mini usinas no Rio Grande do Sul, por meio da agricultura familiar.

Matérias-primas amiláceas

Um terceiro grupo de matérias-primas brasileiras que, juntamente com as anteriores, amplia a gama de fontes de biomassa disponíveis para a indústria química nacional, compreende as amiláceas, ou seja, graníferas, raízes e tubérculos. Elas produzem o amido, que é um polímero cujo monômero é a

glicose, que é utilizado, principalmente, na produção de etanol, o qual pode ser utilizado como um biocombustível, para fins alimentícios e farmacêuticos, além de servir como um bloco-construtor para a álcoolquímica.

As matérias-primas amiláceas mais abundantes no País são o arroz, o milho e o sorgo granífero. A produção doméstica de arroz cresceu substancialmente no período 1991-2011 (1,5% ao ano em termos médios anuais), alcançando uma média de 12,4 milhões de toneladas no triênio 2009-2011 (Tabela 7).

Em termos de distribuição geográfica, a produção encontra-se concentrada na região Sul onde estão localizados os dois maiores estados produtores do País, Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Juntos, estes estados responderam por 72% da produção média observada no período 2009-2011. Como ilustra a Tabela 7, a quantidade média produzida pelo Rio Grande do Sul naquele período foi de aproximadamente 8 milhões de toneladas, enquanto que a registrada por Santa Catarina, segundo maior produtor, foi de 1 milhão. Todas as demais Unidades da Federação produzem arroz; porém, os volumes produzidos são em geral relativamente baixos, com exceção de Mato Grosso e Maranhão. Estes estados contribuíram para a produção média nacional do período 2009-2011 com 712 mil toneladas e 636 mil, respectivamente.

Em comparação ao arroz, a produção brasileira de milho expandiu de forma mais acentuada entre 1991 e 2011, isso devido ao seu crescente uso em diferentes segmentos da economia, particularmente no setor de rações para animais. Especificamente, durante aquele período a quantidade produzida cresceu a uma taxa média anual de 3,8%, aumentando de 24 milhões de toneladas para 56 milhões.

Tabela 7. Produção brasileira de arroz por Unidade da Federação; média do triênio, (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	9.867.203	10.139.727	9.259.150	10.588.253	12.268.158	11.549.630	12.454.708
Rondônia	180.370	216.377	136.670	127.499	171.961	143.919	164.269
Acre	48.241	40.846	25.012	33.629	34.297	29.719	23.571
Amazonas	3.404	5.304	23.444	34.966	21.334	14.673	9.927
Roraima	23.065	38.707	43.004	62.800	124.584	114.350	92.575
Pará	221.341	325.652	380.386	401.236	617.751	353.128	258.785
Tocantins	326.343	357.257	332.293	354.254	421.834	349.589	430.383
Maranhão	667.799	847.402	528.755	659.933	698.609	690.930	635.694
Piauí	231.455	327.381	151.526	166.692	197.765	186.878	199.077
Ceará	131.871	170.129	118.619	94.015	92.319	89.853	83.572
Rio Grande do Norte	3.452	4.144	809	3.724	6.047	4.674	6.256
Paraíba	17.874	18.891	7.389	7.724	9.613	7.984	4.418
Pernambuco	22.239	22.056	15.783	17.326	38.632	22.661	17.288

Continuação da Tabela 7.

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Alagoas	28.150	17.579	31.645	33.217	11.716	12.902	17.616
Sergipe	24.589	16.957	32.741	35.322	37.244	54.700	41.580
Bahia	94.100	79.502	86.403	57.859	62.338	30.301	42.022
Minas Gerais	735.910	526.752	333.533	217.369	217.597	166.691	108.893
Espírito Santo	89.760	58.190	24.297	14.859	10.470	7.805	3.642
Rio de Janeiro	65.571	44.992	17.061	11.130	9.846	8.318	7.542
São Paulo	327.784	249.820	143.900	109.530	100.620	84.169	81.239
Paraná	199.771	210.012	177.688	181.414	170.911	173.359	175.406
Santa Catarina	628.180	635.478	656.710	871.521	1.033.921	1.042.702	1.018.766
Rio Grande do Sul	4.448.158	4.541.799	4.435.144	5.241.216	5.712.860	6.820.272	7.931.132
Mato Grosso do Sul	214.703	239.603	224.507	220.148	234.865	194.691	160.575
Mato Grosso	634.720	765.520	1.066.248	1.394.891	1.897.784	703.502	711.508
Goiás	500.030	376.986	263.201	233.427	329.424	239.096	225.067

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Tabela 8. Produção brasileira de milho por Unidade da Federação; média do triênio, (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	28.062.033	32.802.456	31.596.425	36.741.436	41.742.731	51.235.747	53.914.836
Rondônia	263.400	308.859	197.233	175.412	227.581	273.319	358.281
Acre	62.337	47.755	33.772	48.482	60.059	58.154	73.404
Amazonas	7.432	9.522	14.430	15.864	27.345	31.852	33.359
Roraima	3.310	12.475	16.247	18.077	25.480	16.533	12.467
Pará	249.200	380.587	538.676	477.582	551.275	587.008	537.497
Amapá	194	467	662	1.263	1.105	1.922	2.850
Tocantins	85.780	91.964	96.919	123.115	146.834	176.670	281.713
Maranhão	275.874	311.953	188.280	323.273	397.773	457.591	568.747
Piauí	165.373	323.555	133.989	152.189	184.780	240.675	505.462
Ceará	192.260	446.880	269.557	499.219	468.956	623.485	543.068
Rio Grande do Norte	33.583	82.251	20.090	44.667	51.085	44.536	32.836
Paraíba	76.051	165.699	51.194	74.945	86.055	116.583	58.391
Pernambuco	71.695	233.375	78.931	82.306	87.718	165.994	128.934

Continuação da Tabela 8.

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Alagoas	15.207	43.011	30.803	36.913	25.386	41.652	33.085
Sergipe	23.197	85.510	94.579	57.346	142.830	335.608	644.829
Bahia	471.573	708.891	865.115	1.054.721	1.481.281	1.548.032	2.144.215
Minas Gerais	3.758.777	3.585.604	3.845.206	4.353.935	5.840.721	5.943.126	6.387.558
Espírito Santo	294.016	162.197	137.195	121.722	128.026	88.286	81.533
Rio de Janeiro	56.914	41.078	35.525	27.372	24.911	22.717	18.326
São Paulo	3.943.367	3.639.527	3.792.407	3.734.560	4.491.059	4.416.710	3.687.705
Paraná	6.760.644	8.361.282	8.153.780	9.932.808	11.299.017	13.703.838	12.433.840
Santa Catarina	2.673.296	3.104.935	2.675.647	3.483.389	3.421.305	3.589.573	3.516.709
Rio Grande do Sul	4.061.789	4.571.811	3.891.177	4.657.193	3.429.342	5.243.049	5.197.732
Mato Grosso do Sul	903.061	1.333.418	1.850.282	1.545.674	2.245.849	2.996.789	3.197.622
Mato Grosso	780.592	1.301.455	1.196.068	1.828.028	3.361.682	6.052.639	8.036.733
Goiás	2.753.842	3.352.092	3.263.144	3.735.465	3.337.151	4.184.778	5.133.573
Distrito Federal	80.372	96.304	125.520	135.916	198.126	274.627	264.368

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Da mesma forma que o arroz, o milho também é produzido em todas as Unidades da Federação. Historicamente, a sua produção tem sido maior na região Sul e em seguida no Centro-Oeste (Tabela 8). Paraná é o principal Estado produtor de milho do País; entretanto, Rio Grande do Sul e Santa Catarina também se destacam como grandes fornecedores. No Centro-Oeste os principais Estados produtores são Mato Grosso, Goiás e Mato Grosso do Sul.

O sorgo granífero se destaca devido ao rápido crescimento que vem experimentando no País, especialmente a partir de 2003. Sua produção aumentou de 236 mil toneladas em 1990 para 787 mil em 2003 e, posteriormente, registrou quantidades superiores a 1,4 milhão de toneladas em todos os outros anos. Tal expansão ocorreu, principalmente, em Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais (Tabela 9) como resultado do seu cultivo após a colheita da soja.

Um fator importante com respeito à disponibilidade das matérias-primas amiláceas mencionadas acima é que elas são cultivadas em diferentes períodos, o que permite uma maior oferta ao longo do ano. O milho é produzido em duas safras no Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo. A primeira geralmente entre setembro e janeiro, e a segunda de janeiro a junho. O arroz é cultivado nos principais Estados produtores de outubro a abril; e o sorgo, na maioria dos casos, é plantado após a colheita da soja, ou seja, em janeiro, e colhido em junho-julho.

O grupo das matérias-primas amiláceas, formado por raízes e tubérculos inclui, principalmente, a mandioca. A mandioca é um dos principais alimentos energéticos para um grande número de pessoas no mundo. Além disso, ele serve para a alimentação animal.

Tabela 9. Produção brasileira de sorgo granífero por Unidade da Federação; média do triênio, (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	273.953	316.436	562.017	831.323	1.828.877	1.683.225	1.772.378
Tocantins				1.138	10.173	31.072	39.260
Ceará	442	512	433	6.466	14.598	13.236	5.836
Rio Grande do Norte	5.119	4.027	211		24.932	16.495	11.894
Pernambuco		516	189	370	6.269	10.656	3.085
Bahia	29.979	16.353	18.301	30.919	95.715	86.606	119.582
Minas Gerais	12.997	43.158	80.547	63.697	243.242	186.323	315.211
São Paulo	89.960	65.325	88.670	79.493	234.440	183.998	82.023
Paraná	2.254	535	1.423	12.231	25.061	10.548	
Rio Grande do Sul	86.419	55.135	59.439	101.150	44.065	56.368	47.477
Mato Grosso do Sul	1.904	4.733	50.277	105.786	197.249	179.646	164.205
Mato Grosso	27.835	50.125	80.828	164.070	290.358	257.531	210.519
Goiás	15.992	75.495	179.965	259.466	630.111	628.937	727.845
Distrito Federal	698	336	1.530	6.522	12.250	20.998	36.268

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Tabela 10. Produção brasileira de mandioca por Unidade da Federação; média do triênio, (toneladas).

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Brasil	22.770.598	22.543.469	20.087.754	22.924.258	23.919.883	26.627.751	24.906.707
Rondônia	543.299	502.067	192.261	280.521	446.448	507.669	506.154
Acre	417.613	330.151	236.861	345.601	483.761	600.069	783.388
Amazonas	380.471	568.630	896.147	952.918	810.789	862.684	913.478
Roraima		44.341	41.081	56.533	76.260	77.180	77.167
Pará	2.979.048	3.716.485	3.822.699	4.067.574	4.570.724	5.031.493	4.597.461
Amapá	19.086	26.118	35.660	62.493	72.643	91.486	130.681
Tocantins	131.306	134.297	181.762	182.005	331.424	338.503	333.426
Maranhão	1.855.612	1.751.188	772.137	1.037.117	1.370.389	1.738.683	1.512.426
Piauí	1.220.568	814.392	316.739	395.534	390.023	508.729	535.601
Ceará	860.876	681.223	443.736	753.093	779.494	845.192	714.632
Rio Grande do Norte	378.873	461.355	369.528	355.300	560.874	553.582	411.318
Paraíba	369.612	355.476	214.492	229.729	261.169	285.302	237.025
Pernambuco	970.716	758.543	496.476	424.080	527.535	644.858	639.859

Continuação da Tabela 10.

Estados	1991-93	1994-96	1997-99	2000-02	2003-05	2006-08	2009-11
Alagoas	202.437	394.451	350.924	359.080	240.075	244.163	308.522
Sergipe	536.162	615.621	512.711	453.205	457.289	499.464	486.906
Bahia	3.661.341	2.997.030	3.027.972	3.933.711	4.223.243	4.411.570	3.204.869
Minas Gerais	989.205	849.293	871.457	861.588	886.521	900.265	825.091
Espírito Santo	302.673	330.936	241.819	252.793	279.317	302.041	229.314
Rio de Janeiro	194.189	220.354	205.255	183.834	169.165	137.657	188.795
São Paulo	589.520	723.565	616.587	872.756	1.031.837	1.056.994	1.157.482
Paraná	2.502.207	3.036.959	3.211.346	3.616.222	2.876.645	3.510.436	3.948.968
Santa Catarina	1.045.115	759.181	603.596	661.314	573.642	609.132	533.025
Rio Grande do Sul	1.560.763	1.416.759	1.336.172	1.278.447	1.226.423	1.336.248	1.286.828
Mato Grosso do Sul	382.529	511.229	562.018	647.856	505.079	516.294	544.200
Mato Grosso	410.760	269.946	275.171	398.876	468.142	555.737	459.378
Goiás	233.302	267.624	245.512	251.791	289.009	447.851	328.972
Distrito Federal	7.984	6.258	7.636	10.289	11.964	14.468	11.742

Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2013).

Como mostra a Tabela 10, a produção brasileira de mandioca cresceu moderadamente durante o período 1991-2011. Concretamente, a quantidade média observada nos triênios 1991-1993 e 2009-2011 aumentou de 23 milhões de toneladas para 25 milhões. Todas as Unidades da Federação a produzem e, com exceção da região Centro-Oeste, todas as demais regiões possuem pelo menos um Estado que figura na lista dos seis principais produtores nacionais de mandioca. Esta lista compreende o Estado do Pará, maior produtor do País, Paraná, Bahia, Maranhão, Rio Grande do Sul e São Paulo.

Em relação à disponibilidade da mandioca ao longo do ano, o calendário agrícola indica um bom suprimento durante vários meses do ano. A mandioca é colhida nos diferentes meses do ano, porém apresenta uma maior disponibilidade de oferta entre janeiro e junho devido a intensificação da colheita durante este período.

Matérias-primas lignocelulósicas

A perspectiva de esgotamento do petróleo, a elevação do seu preço e as mudanças climáticas têm motivado uma corrida dos países para a produção de energia a partir de fontes renováveis. Atualmente vários países, como o Brasil, dominam e utilizam as tecnologias de produção de biocombustíveis de primeira geração, por exemplo, o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar. Paralelamente ao uso dos biocombustíveis de primeira geração, os governos e a iniciativa privada vêm realizando importantes esforços para desenvolver e aplicar tecnologias voltadas para a produção de combustíveis de segunda geração, ou seja, aqueles obtidos por novas rotas tecnológicas

que utilizam como matéria-prima a biomassa lignocelulósica, especialmente a celulose; o mesmo também se dá para a utilização da hemicelulose e da lignina na obtenção de compostos químicos renováveis, como bloco-construtores e intermediários de síntese, que possam substituir os petroquímicos. O Brasil, com sua grande biodiversidade, possui uma ampla variedade de matérias-primas lignocelulósicas que, juntamente com a capacidade de pesquisa e desenvolvimento do País, pode torná-lo um dos principais produtores de biocombustível de segunda geração.

A biomassa lignocelulósica pode ser obtida de diferentes matérias-primas tais como: madeira (florestas, bosques, cavacos desclassificados de eucalipto e pinus, serragem, etc.); resíduos agrícolas de cereais (casca de arroz, sabugo do milho, palha do trigo), bagaço de cana-de-açúcar e de sorgo sacarino; resíduos da indústria de papel e celulose; e resíduos municipais. Tendo em vista a natureza desses materiais e o recente desenvolvimento de atividades de pesquisa na área de biocombustíveis de segunda geração, as estatísticas sobre a sua disponibilidade é escassa. Entretanto, existem algumas informações disponíveis que proporcionam uma primeira quantificação, embora distante do que se percebe existir.

Por exemplo, Dos Santos et al. (2011) estimam que “no Brasil a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas. Considerando que uma das principais fontes de materiais lignocelulósicos é o setor sucroalcooleiro e, adotando o teor de celulose, hemicelulose e lignina no bagaço como parâmetro de comparação - 47% m/m de celulose, 27,5% m/m de hemicelulose e 20,3-26,3% m/m de lignina - chega-se a quantidade potencial

respectivamente de 164,5, 96,25 e 71,05 milhões de toneladas destes componentes que podem ser obtidas a partir de resíduos lignocelulósicos no Brasil”. É claro que aqui não são considerados outros tipos de resíduos agroindustriais, o que pode aumentar em muito esta previsão, como se vê mais a frente.

Outras informações que contribuem para uma primeira compreensão sobre o potencial de matéria-prima lignocelulósica existente no Brasil são: a quantidade produzida pelo País de produtos agrícolas que como a cana-de-açúcar, arroz, sorgo sacarino e vários outros, produzem materiais/resíduos lignocelulósicos; e a área plantada com pinus e eucalipto.

Tabela 11. Brasil: Área plantada com eucalipto e pinus por Unidade da Federação; valores acumulados em 31/12/2010 – mil hectares.

Estados	Eucalipto	Pinus	Total
Amapá	12	0	12
Para	49	0	49
Bahia	439	83	522
Maranhão	67	0	67
Piauí	30	0	30
Espírito Santo	136	0	136
Minas Gerais	200	3	203
Rio de Janeiro	2	0	2
São Paulo	371	34	405
Paraná	112	148	260
Rio Grande do Sul	189	11	200
Santa Catarina	17	125	142
Mato Grosso	1	0	1
Mato Grosso do Sul	158	0	158
Total	1.783	404	2.187

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (2013).

Em relação à área plantada com pinus e eucalipto a Tabela 11 indica que em 31 de dezembro de 2010 a superfície cultivada com esses dois tipos de florestas totalizava, em termos acumulados, 2,2 milhões de hectares, sendo 1,8 milhão com eucalipto e 404 mil com pinus. A maior disponibilidade de madeira proveniente dessas florestas naquele ano correspondia à região Sudeste e em seguida ao Nordeste e Sul. A Bahia se destaca entre todos os estados por apresentar naquele ano a maior extensão de área plantada com eucalipto e pinus no País. São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul também plantaram grandes áreas com essas florestas. A extensão dessas áreas e a sua distribuição geográfica oferecem uma aproximação grosseira da oferta de matéria-prima lignocelulósica proporcionada pelas plantações de pinus e eucalipto no País naquele ano.

Considerações finais

A demanda global por terras produtivas deverá aumentar. Primeiro, pode-se esperar um aumento da demanda por alimentos e para produtos de origem animal na dieta, como conseqüência do aumento da população e de crescimento da renda. Segundo, analistas de energia afirmam que o uso da biomassa para fins energéticos pode aumentar substancialmente, como um resultado de políticas para reduzir as emissões crescentes de CO₂. Terceiro, uma maior demanda por fibras naturais também pode ser esperada. A crescente competição por terras e insumos modernos para a produção de alimentos, bioenergia e bioprodutos é uma questão mundial. Pôde-se observar neste capítulo que o Brasil tem potencial para se tornar um dos líderes mundiais na economia baseada

na biomassa, ou bioeconomia, devido a sua variada e grande produção agrícola.

Os estudos relacionados aos biocombustíveis líquidos avaliam a demanda e a capacidade de atendimento da mesma, em toda a cadeia produtiva – aqui faz-se uma analogia às cadeias do petróleo, onde os combustíveis, por serem de largo uso e baixo valor, promovem em um primeiro momento a viabilidade econômica para a produção dos petroquímicos, de maior valor agregado. Cenários internacionais diferenciados de oferta e demanda de matérias-primas, recursos naturais e tecnologias, demonstram forte tendência para a expansão de produção e uso de biocombustíveis e bioprodutos da biomassa, com vantagens comparativas para as regiões tropicais, o que produz significantes avanços na geração de tecnologia. A competitividade deve se dar através da melhoria da produtividade de matérias-primas utilizando-se métodos biotecnológicos, uso racional de água, fertilizantes e protetivos sanitários, de modo a promover o melhor aproveitamento de todo o potencial da biomassa. Pode-se observar, contudo, uma evidente preocupação – objetiva ou difusa, quanto aos usos diretos e indiretos da terra, competição entre alimentos e matérias-primas agroindustriais, balanços de massa e de energia, e o aumento da produtividade com sustentabilidade.

Os avanços da cana-de-açúcar em regiões distintas do território nacional, e o amadurecimento das tecnologias agrônômicas e industriais resultaram em um padrão técnico, econômico, social e ambiental altamente competitivo para o setor sucroalcooleiro, que podem servir como um modelo para o uso da biomassa pela química. Nos últimos 35-40 anos este setor experimentou ganhos de produtividade e de viabilidade

técnico-econômica, baseadas em ordenamento territorial, ampliação e uso de novos conhecimentos e de gestão, com agregação de valor a produtos, resíduos e coprodutos. Na atualidade, existe um portfólio diversificado de produtos: açúcar, etanol de primeira geração (1G), biofertilizante, biogás, bagaço para cogeração (calor e eletricidade) e material lignocelulósico para o etanol de segunda geração (2G). Tem-se também o desenvolvimento do potencial de agregação de valor às cadeias agroindustriais, por meio de novos materiais, moléculas e coprodutos, o que constitui uma matriz tecnológica em franca evolução. Isto implica em reconhecer que a aplicação do conhecimento tem natureza diferenciada – de livre a protegida. E o domínio tecnológico e os ativos negociáveis passam a ter alto valor de mercado, tornando-se “moeda de troca” tecnológica. Desse modo, é oportuno considerar que a agricultura poderá, em um futuro próximo, tornar-se a principal fornecedora de matérias-primas para a indústria química.

Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Relatório florestal 2010-2011. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/public/RA02-RelatorioFlorestal_2010.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2013.

DOS SANTOS, M. F. R. F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Economia & Energia**, Rio de Janeiro, Ano XV, n.º 82, p. 14-32, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/pesquisas/pesquisa_resultados.php?id_pesquisa=44>. Acesso em: 14 fev. 2013.

MAY, A.; DURÃES, F. O. M. Sorgo sacarino é a nova aposta para produção de álcool. **Campo & Negócios**, Uberlândia, v. 9, n. 109, p. 64-65, 2012.



Análise Química da Biomassa

*Patrícia Verardi Abdelnur
Clenilson Martins Rodrigues*

Devido à grande diversidade de biomassa disponível, é necessário e essencial realizar estudos analíticos para melhor compreender a composição química da mesma, além das suas propriedades físico-químicas. Esta etapa analítica é primordial para que se possa escolher a biomassa adequada para um determinado processo e, como consequência, obter o produto final desejado com rendimentos economicamente viáveis (SLUITER et al., 2010). Um exemplo é no caso da produção de etanol, onde é necessário que a biomassa tenha altos teores de carboidratos, pois os açúcares serão consumidos no processo de fermentação.

Uma breve revisão de alguns processos de conversão deve ser aqui considerada. Para o processo de produção de biocombustíveis a partir da pirólise, o bio-óleo é o produto formado de maior interesse, pois é um líquido rico em hidrocarbonetos, com potencial de ser convertido a combustível líquido e substituir o diesel e a gasolina (JARVIS et al., 2012). Neste caso, é desejável

que a biomassa tenha grande quantidade de compostos fenólicos (provenientes da lignina), uma vez que estes possuem maior poder calorífico, sendo mais eficientes no processo de combustão.

Para a produção de biodiesel, a composição química da biomassa influencia diretamente no produto gerado. O biodiesel é produzido principalmente pela transesterificação metílica dos triacilglicerídeos (TAG), presentes na matéria-prima (gordura animal ou óleo vegetal). A distribuição de ácidos graxos em TAG varia substancialmente de acordo com a matéria-prima utilizada, em termos do comprimento da cadeia e dos níveis de insaturação. Alterações na composição da mistura resultante dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME), produto final de maior interesse, influencia nas propriedades físico-químicas do biodiesel, podendo comprometer sua eficiência como combustível, como por exemplo, nos parâmetros de corrosividade, viscosidade e estabilidade (ABDELNUR et al., 2008).

Com base nestas informações fica claro que o entendimento da composição original da biomassa é um fator chave em aplicações industriais, uma vez que os rendimentos, a composição, a estrutura e outras propriedades dos produtos são influenciadas pelas propriedades da matéria-prima (GÓMEZ et al., 2007).

Na atualidade, diversos métodos vêm sendo utilizados para a análise composicional e a caracterização de biomassa, desde os considerados tradicionais, baseados em análises mais robustas, até aqueles que utilizam técnicas avançadas. Neste contexto, diversos métodos e técnicas empregados na análise e caracterização da biomassa serão apresentados ao longo deste capítulo.

De modo a facilitar o entendimento do capítulo, devemos considerar a seguinte nomenclatura utilizada na química analítica (VAZ JÚNIOR; SOARES, 2012):

- A *técnica analítica* utiliza-se de um fenômeno físico ou químico para a identificação ou quantificação de um composto químico de interesse (*analito*);
- O *método analítico* aplica a técnica analítica para a determinação do composto em um meio específico (matriz analítica);
- O *procedimento* é um conjunto de detalhamentos técnicos para a aplicação de um método analítico em uma amostra de interesse, considerando-se a amostragem, a eliminação de interferentes e a validação dos dados obtidos;
- O *protocolo* é um conjunto de orientações detalhando os procedimentos que deverão ser seguidos para que os resultados sejam aceitos por uma agência ou órgão regulador, baseando-se em uma legislação ou norma existente.

Cabe ressaltar que quanto ao uso, as análises químicas são empregadas para fins de *identificação*, *quantificação* ou *caracterização*. A identificação tem por finalidade observar a presença do composto químico em uma matriz (ex.: presença de furfural no meio aquoso de reação); a quantificação determina a concentração do composto presente (ex.: concentração de sacarose em caldo de cana-de-açúcar), enquanto que a caracterização determina preferencialmente o comportamento do composto frente a um fenômeno físico ou químico (ex.: bandas de absorção na região do infravermelho médio) (VAZ JÚNIOR; SOARES, 2012).

Como já comentado no primeiro capítulo desta obra, a aplicação dos princípios da química verde é de grande relevância para uma química menos agressiva ao meio ambiente; nesse sentido, tais princípios devem ser observados no desenvolvimento e no uso dos métodos de análise química da biomassa.

Técnicas analíticas tradicionais aplicadas à biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina e se destaca em termos de produção em relação às demais classes da biomassa vegetal – *oleagínosa*, *amilácea* e *sacarídea*, já que ela é formada pelos polímeros naturais constituintes da estrutura morfológica dos vegetais. No entanto, existem outros compostos presentes em menor quantidade, os quais podem ser classificados como cinzas, extrativos, entre outros (Figura 1).

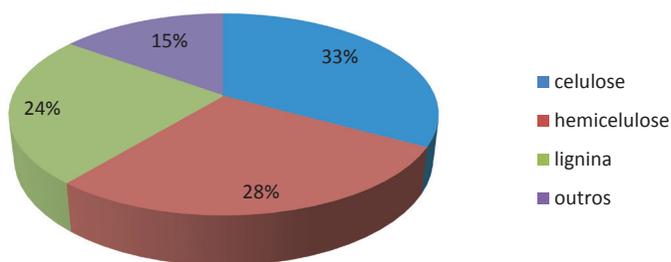


Figura 1. Composição mássica (% m/m) da biomassa lignocelulósica. Fonte: adaptado de Hon e Shiroshi (2001).

Com base na Figura 1, considera-se, de forma geral, que os compostos químicos presentes em maior quantidade na biomassa são os polímeros derivados de carboidratos (celulose e hemicelulose) e lignina. A celulose é um polímero composto por unidades monoméricas de açúcares de seis carbonos (hexoses); a hemicelulose é um polímero ramificado constituído de açúcares de cinco carbonos (pentose) e de seis carbonos (glicose). A lignina pode ser descrita como um polímero fenólico complexo.

Apesar da presença e quantidade destes açúcares variarem de acordo com a biomassa analisada, o açúcar mais abundante nos diferentes tipos de material é a glicose, seguida pela xilose (ALMEIDA et al., 2011). Por exemplo, no bagaço de cana-de-açúcar glicose e xilose podem representar, respectivamente, até 62% m/m e 33% m/m dos açúcares totais deste material (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010).

Para utilizar esses três componentes da biomassa lignocelulósica como matéria-prima para a produção de produtos de maior valor agregado, tais como biocombustíveis, materiais e produtos químicos, é essencial avaliar a composição química das frações líquidas dos processos de hidrólise de biomassa e a distribuição molecular dos carboidratos e fenóis presentes na matriz analítica.

A disponibilidade de técnicas e métodos empregados na determinação da composição química dos mais diversos tipos de biomassa é de extrema importância em estudos que preconizam a valorização dos materiais lignocelulósicos (GOUVEIA et al., 2009).

Determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina

A determinação de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2) vem sendo realizada a partir de métodos propostos por laboratórios de referência mundial. Tais métodos são considerados oficiais por muitas organizações e instituições. A principal vantagem é o fato deles estarem bem estabelecidos e validados.

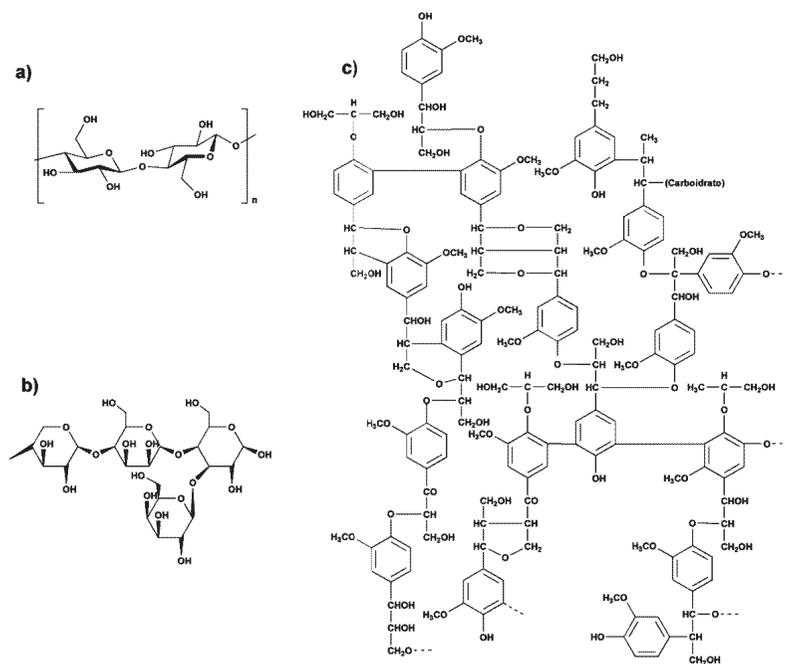


Figura 2. Estrutura química dos principais polímeros constituintes da biomassa vegetal: a) celulose; b) hemicelulose; e c) lignina.

O Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos da América (NREL – *National Renewable Energy*

Laboratory) possui procedimentos reconhecidos, os quais são aplicados na determinação de diversos compostos presentes na biomassa, como por exemplo, cinzas, carboidratos, ligninas, açúcares, subprodutos, produtos de degradação, inibidores, entre outros. Esses métodos são baseados em processos de hidrólise ácida e necessitam de várias etapas sequenciais para fazer a análise composicional total da biomassa. São laboriosos, muitos deles morosos e que necessitam de muita atenção aos detalhes dos procedimentos laboratoriais.

O NREL desenvolveu um sistema para coordenar os processos e obter a análise completa da biomassa. Os métodos analíticos desenvolvidos estão disponíveis em publicações e são chamados LAPs (*Laboratory Analytical Procedures*) (SLUITER et al., 2010; TEMPLETON et al., 2010).

Os LAPs do NREL são divididos em: “Fechamento da Massa Somativa”; “Preparação de Amostras para Análises Composicionais”; “Determinação dos Sólidos Totais em Biomassa e Sólidos Totais Dissolvidos em Amostras Líquidas do Processo”; “Determinação de Extrativos em Biomassa”; “Determinação de Cinzas em Biomassa”; “Determinação de Composição Proteica em Biomassa”; “Determinação de Carboidratos Estruturais e Ligninas em Biomassa” (SLUITER et al., 2010). Tais publicações podem servir como documentos orientadores durante a realização de análises químicas da biomassa.

Determinação do perfil de açúcares

Existem alguns métodos oficiais que abordam o monitoramento de açúcares (monômeros) e, dentre eles, o NREL preconiza o emprego de protocolos validados baseados em

análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) acoplada com detector de índice de refração (RID, *Refractive Index Detector*) (SLUITER et al., 2008a).

Durante certos pré-tratamentos da biomassa, uma porção desses polissacarídeos é hidrolisada e açúcares são disponibilizados no meio líquido. Esse método é usado para determinar tanto a quantidade total de carboidratos liberada em solução, quanto a quantidade de açúcares monoméricos. Se os açúcares estão presentes na forma oligomérica, é necessário realizar um processo preliminar para transformá-los nas formas monoméricas antes das análises por HPLC.

Tratamentos por diluição ácida e hidrólise enzimática são os procedimentos mais empregados atualmente. A hidrólise por diluição ácida é considerado o procedimento mais rápido, conveniente e barato, mas resulta no acúmulo de compostos que possuem características inibidoras de fermentação, tais como furfural, hidroximetilfurfural (HMF) e outros derivados fenólicos. Esses compostos, dependendo de suas concentrações no meio de fermentação, podem inibir a microbiota e, como consequência, diminuir a taxa de crescimento específica, afetando o rendimento celular.

Tendo em vista que a porção líquida pode conter também produtos de degradação de carboidratos, tais como HMF e furfural, bem como outros componentes de interesse, como ácidos orgânicos e polióis (polialcoóis: xilitol, manitol, glicerol, etc.), esse método é usado para determinar o teor desses produtos de degradação e subprodutos, sendo que todos esses componentes são analisados por HPLC-RID, metodologia que serve também para determinar os parâmetros

ideais dos processos de produção ou para monitorar as etapas dos mesmos.

A Figura 3 ilustra os compostos que podem ser formados a partir da degradação de celulose e hemicelulose.

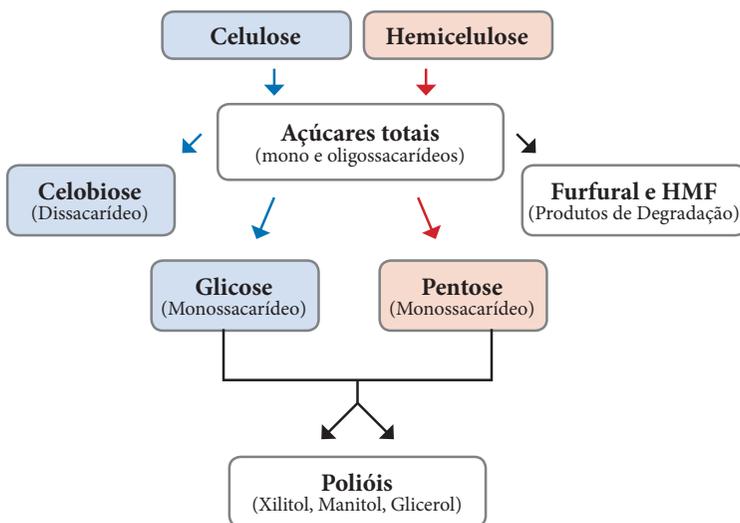


Figura 3. Compostos químicos gerados após a degradação da celulose e da hemicelulose.

Determinação do perfil de ligninas

A lignina é composta por unidades monoméricas de fenilpropanóides, conhecidas como *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), originárias de três principais precursores: álcool *trans-p*-cumarílico; álcool *trans*-sinapílico e álcool *trans*-coniferílico, respectivamente (Figura 4).

Ligninas são produzidas por catálise enzimática, via peroxidase/H₂O₂ com a polimerização dos três monolignóis (H, G e S) (GRABBER et al., 1997). A polimerização dessas subunidades conduz à formação de três tipos de ligninas. O primeiro monolignol (com dois grupos metoxilas) é chamado de unidade siringil (S). O segundo (com um grupo metoxila) é uma unidade guaiacil (G) e a terceira unidade é um derivado do *p*-hidroxifenilpropano (H) (WHITE et al., 2011). O teor de lignina em material celulósico pode variar de 22,7 a 25,8% m/m e a razão S/G pode chegar a valores entre 1,8 e 2,3 (DAVISON et al., 2006).

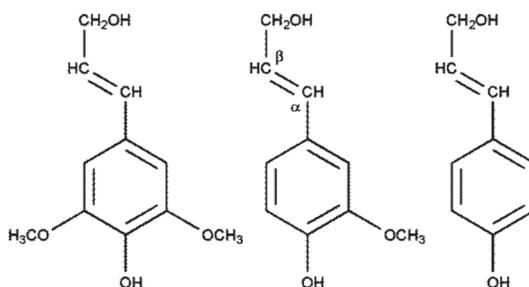


Figura 4. Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil: álcool coniferílico (G); álcool sinapílico (S); álcool *p*-cumarílico (H), respectivamente – em ordem da esquerda para a direita.

Em aplicações industriais, a lignina diminui o branqueamento (clareamento) no processo de produção de papéis e interage com diversos aditivos empregados na produção dos mesmos. No entanto, a lignina é considerada favorável em alguns processos de polpação, onde a sua retenção aumenta o rendimento da polpa de celulose (BARBOSA et al., 2008). A

polpação química da celulose é empregada quando uma efetiva deslignificação é necessária e o cozimento Kraft (hidróxido de sódio + sulfeto de sódio) é o processo predominante (GOVENDER et al., 2009).

A razão S/G, presente em material lignocelulósico, é conhecida como um parâmetro signifiicante no processo de deslignificação e resultados recentes evidenciaram que essa razão pode ser empregada na determinação da quantidade de etanol que pode ser produzida em processos de fermentação durante a obtenção de etanol de segunda geração (GOVENDER et al., 2009).

Estudos mostram correlação entre a produção de etanol com o teor de lignina presente em biomassa. Por exemplo, em experimentos, em que se usa ácido sulfúrico diluído para hidrolisar celulose a partir de espécies de eucalipto, foi constatado que o aumento da produção de xilose também está relacionado ao aumento da razão S/G (BOSE et al., 2009). Desta forma, a razão S/G é uma informação de extrema importância e serve como referência para processos de produção, tanto para fabricação de papel, quanto para outras aplicações, como a produção de etanol de segunda geração.

Vários métodos analíticos têm sido utilizados para estudar a estrutura da lignina. No entanto, o método padrão mais utilizado para determinar as proporções S e G é a oxidação por nitrobenzeno em meio alcalino. Porém, este procedimento requer análises longas e o consumo de grandes quantidades de reagentes (LIMA et al., 2008).

Métodos espectroscópicos utilizando as espectroscopias de absorção na região do infravermelho (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) e de ressonância magnética nuclear (RMN) também são utilizados para determinar a razão S/G. No

entanto, é difícil definir esta razão com precisão devido à baixa sensibilidade, baixa resolução dos espectros e a necessidade da extração da lignina da madeira (BARBOSA et al., 2008).

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (py-GC-MS, *pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) (RALPH; HATFIELD, 1991; LIMA et al., 2008; BARBOSA et al., 2008) e a pirólise acoplada à espectrometria de massas com feixe molecular (py-MBMS) (EVANS; MILNE, 1987; SYKES et al., 2008; HU et al., 2010) vêm mostrando-se como técnicas alternativas e interessantes para estudos de amostras poliméricas, como a lignina, a partir da quantificação da razão S/G.

Essas técnicas apresentam vantagens de não requererem preparo de amostra, usar pequena quantidade e as análises serem rápidas e altamente sensíveis para caracterizar as estruturas químicas da lignina (BARBOSA et al., 2008). Na técnica de py-GC-MS, aproximadamente 100 µg de amostra são colocados em um pequeno recipiente de platina, o qual é inserido em um tubo de quartzo dentro do pirolizador. A pirólise ocorre a alta temperatura (aproximadamente 550°C) e por pouco tempo (cerca de 10 s). Os produtos da pirólise são transferidos para o GC pelo próprio gás de arraste (hélio). Ao entrar na coluna são separados e detectados por EI-MS (*Electron Spray-Mass Spectrometry*), a uma energia de 70 eV, e os compostos são identificados após a comparação com os espectros da biblioteca do equipamento. Estimativas das concentrações podem ser realizadas com base nas áreas dos picos, e a razão S/G pode ser calculada dividindo a soma dos picos referentes às unidades siringil (4-etilsiringol, 4-vinilsiringol, homosiringaldeído, acetosiringona, siringilacetona) pela soma dos picos

referentes aos derivados guaiacil (guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, vanilina) (LIMA et al., 2008).

Para a técnica de py-MBMS (*pyrolysis-Molecular Beam-Mass Spectrometry*), aproximadamente 20 mg da amostra são colocados em um tubo de quartzo, o qual é inserido no pirolizador, que está acoplado ao espectrômetro de massas. O procedimento de pirólise é o mesmo descrito para py-GC-MS, com a diferença de que os compostos proveniente do pirolizador entram em contato com um feixe molecular (energia de 22,5 eV) e passam para o quadrupolo, gerando um espectro de massas no modo positivo, e neste caso não há separação cromatográfica prévia. A razão S/G é estimada pela soma das intensidades dos picos de siringil (siringol, etilsiringol, 4-metil-2,6-dimetoxifenol, siringaldeído, 4-propenilsiringol, aldeído sinapílico e álcool sinalílico) dividido pela intensidade dos picos guaiacil (guaiacol, etilguaiacol, metilguaiacol, vinilguaiacol, alil-proenilguaiacol, aldeído coniferílico) (HU et al., 2010).

Análise composicional da biomassa

A análise composicional da biomassa pode ser dividida em várias etapas, dentre elas destacam-se a determinação de sólidos totais, cinzas, proteínas, extrativos (materiais solúveis de meio aquoso e em meio orgânico), carboidratos estruturais, lignina e amido. Para chegar ao fechamento do balanço de massa de amostras de biomassa é necessário realizar outros procedimentos em conjunto, muitos deles discutidos em outros itens destacados ao longo deste capítulo.

Devido a grande variabilidade no teor de umidade para os diferentes tipos de biomassa, os resultados da análise

composicional são expressos em termos do peso seco. Considerando que o conteúdo da amostra de biomassa pode variar rapidamente quando exposto ao ar, normalmente recomenda-se dividir a amostra e realizar simultaneamente cada uma das etapas da análise composicional.

A determinação de sólidos totais é obtida após a secagem da amostra de biomassa a 105°C até peso constante. Se necessário, o teor de umidade pode ser obtido a partir da diferença encontrada na amostra original (SLUITER et al., 2008b).

A determinação de cinzas pode ser realizada por gravimetria e serve para determinar o teor de materiais inorgânicos presentes em amostras de biomassa. Esta informação é bastante importante, uma vez que altos teores de cinzas podem comprometer as etapas de hidrólise ácida. Basicamente, o cálculo do teor de cinzas leva em conta a razão porcentual da quantidade de cinzas geradas após a exposição da amostra de biomassa a 575°C por seu peso seco (SLUITER et al., 2005a).

Matérias-primas vegetais empregadas na produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis podem conter significativas quantidades de proteína e outros compostos nitrogenados, os quais podem interferir na determinação de lignina em análises subsequentes. A determinação direta do teor de proteína é um processo complexo, por essa razão, proteína em biomassa é determinada de forma indireta e em termos do teor de nitrogênio. Em muitos casos, este teor é obtido após a combustão da amostra ou a partir do método de Kjeldahl, e o teor de proteína é estimado usando um fator de nitrogênio apropriado (HAMES et al., 2008).

Materiais não estruturais da biomassa contribuem no balanço de massa e podem interferir nas etapas de caracterização

de carboidratos e lignina. O processo de remoção destes materiais não estruturais baseia-se em etapas de extração sucessiva com etanol e água, seguida de quantificação das porções extraídas por análises gravimétricas. A extração com etanol é requisito para todo tipo de biomassa, pois este processo garante, principalmente, a remoção de graxas que podem precipitar durante a filtração na etapa de hidrólise ácida. Os constituintes da porção aquosa normalmente incluem compostos inorgânicos, proteínas e diferentes tipos de açúcares, especialmente a sacarose (SLUITER et al., 2005b). Quando necessário, essa porção pode ser analisada seguindo os procedimentos descritos no item **“Determinação do perfil de açúcares”**.

Carboidratos estruturais e ligninas constituem a maior porção da biomassa e a correta determinação desses constituintes depende de etapas preliminares de preparo das amostras de modo que estejam disponibilizados para as análises subsequentes. Nessa etapa é importante não haver extrativos na amostra de biomassa, os quais podem atuar como interferentes. Normalmente, emprega-se a hidrólise ácida para fracionar a amostra e facilitar o processo de quantificação (SLUITER et al., 2008c).

A lignina fica distribuída tanto no material solúvel quanto no material insolúvel resultantes da hidrólise ácida. A lignina solúvel pode ser avaliada por HPLC-PAD (*Photodiode Array Detector*) ou por outras técnicas, conforme descrito nos itens **“Determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina”** e **“Determinação do perfil de ligninas”**. Nessa mesma porção encontram-se os carboidratos estruturais que podem ser analisados por HPLC, conforme descrito no item **“Determinação do perfil de açúcares”**. A lignina insolúvel obtida pelo

processo de hidrólise ácida é determinada gravimetricamente. No entanto, essa porção insolúvel pode conter cinzas e proteínas e tais constituintes devem ser descontados durante a análise gravimétrica (SLUITER et al., 2008c).

O amido é um polímero de alto peso molecular de forma não cristalina que consiste de unidades de glicose unidas por ligações α -glicosídicas que podem gerar duas formas poliméricas, a amilose e a amilopectina. A determinação do teor de amido em amostras de biomassa é realizada a partir da solubilização seguida da digestão enzimática do amido. O processo enzimático garante a hidrólise total do amido à glicose monomérica que pode ser quantificada por HPLC. Pelo fato de não ser uma determinação direta, é necessário realizar o processo de extração para garantir a eliminação dos açúcares não estruturais que podem superestimar o teor de amido (SLUITER et al., 2008c).

Resumidamente, a Figura 5 ilustra algumas das técnicas e métodos convencionais empregados na etapa de caracterização de biomassa.

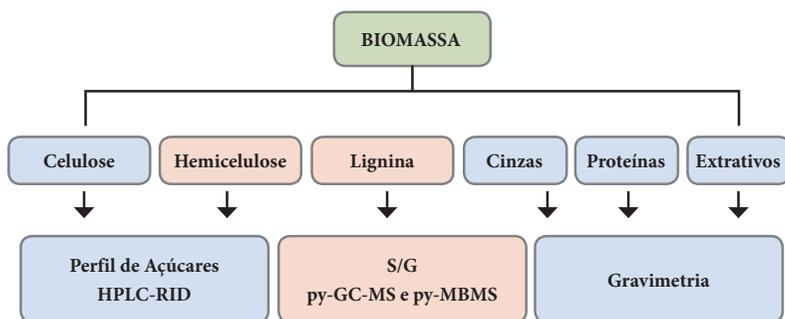


Figura 5. Métodos tradicionais utilizados para caracterização da biomassa.

Técnicas analíticas avançadas aplicadas à biomassa

Conhecer a composição química dos diferentes tipos de biomassa é um fator chave para nortear potenciais usos ou promover a agregação de valor à essa matéria-prima. A composição química e as propriedades físicas e químicas da biomassa podem ser drasticamente alteradas conforme o processo aplicado para desconstruí-la, existindo diversas abordagens para realizar essa etapa de desconstrução.

Tradicionalmente, análises químicas de componentes individuais de materiais lignocelulósicos (por exemplo, açúcar e lignina) têm sido realizadas após hidrólise ácida seguida da determinação gravimétrica de lignina e determinação cromatográfica de açúcares, conforme descrito anteriormente no item “**Técnicas analíticas tradicionais aplicadas à biomassa lignocelulósica**”. Estes métodos podem gerar dados de alta precisão, mas são laboriosos, demorados, com alto consumo de reagentes químicos e dispendiosos. Além do mais, não permitem que as análises sejam realizadas com alta frequência analítica (*high-throughput analysis*). Portanto, é de grande importância o desenvolvimento de métodos e procedimentos analíticos empregados na rápida caracterização da composição química da biomassa (KELLEY et al., 2004).

Técnicas espectroscópicas, cromatográficas e espectrométricas

Algumas técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas para a determinação da composição química e das propriedades físico-químicas de diferentes biomassas. Dentre elas,

pode-se citar a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflectância difusa (DRIFT - *Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy by Fourier Transform*) (SCHULTZ et al., 1985), a qual determina glicose, lignina e xilose. Outra técnica utilizada é a FTIR, anteriormente comentada (RODRIGUES, et al., 2001). Alguns estudos mostram o uso das duas técnicas para a análise quantitativa da composição de madeira (MEDER et al., 1999). Ambas as técnicas fornecem predições de alta qualidade sobre a composição química de madeiras e dentre as duas técnicas, devido a fácil manipulação da instrumentação durante as análises, a DRIFT é recomendada como técnica mais adequada.

Por outro lado, a limitação destas técnicas consiste no adequado preparo da amostra. Mesmo no caso da DRIFT, considerada a técnica mais amigável, as amostras precisam ser moídas até formação de um pó homogêneo, com as condições de amostragem necessitando de alta representatividade e reprodutibilidade, o que torna tal etapa bastante crítica durante as análises (KELLEY et al., 2004).

A NIR (*Near Infrared Spectroscopy*) pode ser utilizada para coletar rapidamente espectros de uma ampla variedade de amostras. Enquanto a DRIFT processa aproximadamente 8-10 amostras/hora, mais de 100 amostras/hora podem ser processadas por NIR, o que torna essa técnica muito atraente para análises de composição química de biomassa. Por conta da sua versatilidade, essa técnica tem sido utilizada no estudo de caracterização de diferentes tipos de biomassa (MARTIN; ABER, 1994; KELLEY et al., 2004; TEMPLETON et al., 2009).

As técnicas analíticas de pirólise, que foram descritas anteriormente, têm sido utilizadas para determinar compostos

específicos e a composição química de muitos tipos de biomassa. Além da utilização das técnicas de py-MBMS e py-GC-MS na determinação de lignina em amostras, a partir da quantificação da razão S/G, como descrito em item anterior, estas podem ser utilizadas para a análise de vários compostos presentes nas biomassas. A py-MBMS e py-GC-MS podem ser utilizadas, por exemplo, para a determinação de um conjunto complexo de produtos e componentes individuais de reações produzidas a partir de pirólise de madeira (EVANS; MILNE, 1987; AGBLEVOR et al., 1994); e também no estudo da estrutura da lignina, e determinação de lignina e carboidratos, dentre outras aplicações (RODRIGUES et al., 1999; IZUMI; KURODA, 1997).

Devido à especificidade por determinados compostos e as limitações de algumas técnicas, alguns pesquisadores utilizam duas técnicas para testar a eficiência de cada uma e, paralelamente, obter informações mais completas a respeito da composição química da biomassa, por exemplo, DRIFT e FTIR (MEDER et al., 1999).

Uma limitação das análises por py-GC-MS é que os compostos presentes na biomassa podem sofrer degradação devido à alta temperatura da fonte de pirólise. Podem ainda ser formados fragmentos não voláteis a partir da pirólise, os quais não podem ser detectados por GC-MS (KELLEY et al., 2004).

Para a análise de compostos polares, as técnicas mais indicadas, e que não necessitam de pré-tratamentos baseados em *derivatização* da amostra, são a HPLC e a espectrometria de massas. Os sistemas de HPLC podem ser acoplados a diferentes detectores, os quais devem ser escolhidos de acordo com as características dos compostos a ser detectados e da

matriz analítica. Por exemplo, utiliza-se o detector de PDA para detectar compostos com grupos que absorvam na região do ultravioleta (UV), como compostos aromáticos, carbonilados, etc.; por sua vez, o detector RID é capaz de analisar praticamente todos os compostos, independente da estrutura dos mesmos; no entanto, com baixa sensibilidade e seletividade. O espectrômetro de massas, além de ser universal, é sensível, seletivo, possui alta precisão e exatidão nas análises, e pode ser acoplado ao HPLC ou realizar análises introduzindo diretamente a amostra no espectrômetro, no modo DIMS (*Direct Infusion Mass Spectrometry*).

Atualmente, o avanço da instrumentação analítica tem viabilizado cada vez mais a melhoria de parâmetros relacionados ao aumento da sensibilidade, seletividade e capacidade de processamento com que as análises de matrizes complexas são realizadas.

Para os estudos que necessitam de um número de determinações muito elevado, é essencial utilizar protocolos de preparo de amostras, que são aqueles métodos oficiais das agências de controle e utilizados em documentos reguladores, simples, rápidos e que possam minimizar a geração de resíduos laboratoriais. Essas mesmas características também são esperadas para as técnicas que darão a informação analítica para um determinado estudo.

Nesse sentido, a adaptação dos atuais métodos empregados na avaliação da biomassa às novas instrumentações, principalmente àquelas baseadas em técnicas cromatográficas, constitui uma promissora alternativa para a implantação em centros de pesquisa que necessitam realizar estudos compreensivos e com elevado número de amostras.

A introdução da técnica de cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC, *Ultra Performance Liquid Chromatography*) trouxe diversas vantagens sobre a cromatografia convencional, como a HPLC. Esse aprimoramento possibilita que os sistemas de UPLC trabalhem com pressões até seis vezes superiores aos sistemas convencionais e essa capacidade de trabalho em altíssimas pressões permitiu a redução do tamanho das partículas das fases estacionárias, bem como do diâmetro interno das colunas.

Além do avanço das fases estacionárias, melhorias no sistema de aquisição, compatibilidade com a maioria dos detectores conhecidos e facilidade no processamento dos dados gerados constituem características que viabilizaram o aumento significativo da resolução, da capacidade de separação e da detecção dos analitos durante as análises cromatográficas, incluindo tempos de aquisição extremamente curtos (SWARTZ, 2005).

Exemplo desse tipo de aplicação pode ser observado no trabalho apresentado por Yizhe et al. (2008), no qual eles desenvolveram uma metodologia empregada no controle de qualidade de ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos presentes em amostras de biodiesel. Nesse trabalho os autores usaram a técnica de UPLC acoplada a detector evaporativo de espalhamento de luz (ELSD, *Evaporative Light Scattering Detector*), sendo possível determinar, simultaneamente, 11 analitos em apenas cinco minutos.

Características similares podem ser levantadas sobre a cromatografia gasosa convencional e a cromatografia gasosa rápida ou ultrarrápida (*fast-GC* e *ultrafast-GC*). Nestas modalidades, a resolução cromatográfica pode ser reduzida para um valor mínimo, próximo do limite que não cause prejuízos na

etapa de separação e identificação dos componentes da amostra. Com isso, há uma redução considerável no tempo das análises (SEQUINEL et al., 2010).

Atualmente, a maioria dos detectores que são utilizados com a cromatografia gasosa clássica pode ser empregada na *fast-GC* ou *ultrafast-GC*. O requerimento básico para que ocorra o processamento de bandas cromatográficas com largura de até 50 ms é existir detectores com alta frequência de amostragem, acima de 200 Hz (CRUZ-HERNANDEZ; DESTAILLATS, 2009).

Quanto maior a frequência de aquisição, maior será a capacidade do detector para responder às mudanças de sinal provenientes dos compostos que eluem da coluna. Dentre os detectores usualmente empregados em cromatografia gasosa, os detectores de ionização por chama (FID, *Flame Ionization Detector*) e detector de espectrometria de massas (MS) são os de maior aplicabilidade na modalidade *fast-GC* (CRUZ-HERNANDEZ; DESTAILLATS, 2009).

Exemplo desse tipo de aplicação pode ser observado no trabalho apresentado por Ficarra et al. (2010), em que diversos métodos de transesterificação e esterificação de ácidos graxos foram avaliados e os resultados expressos em termos de análises de *ultrafast-GC-FID* com tempo de aquisição inferior a 2 minutos.

Para aplicações no campo de caracterização de biomassa, as técnicas cromatográficas podem ser aplicadas na avaliação de diversos tipos de analitos, o que pode incluir desde avaliações quali e quantitativa de ligninas, o perfil de açúcares provenientes de biomassa hidrolisada, a formação de inibidores de processos fermentescíveis e outros compostos de interesse.

Além da caracterização química da biomassa, há também a caracterização ultraestrutural da biomassa lignocelulósica – observação dos componentes da parede celular, como as microfibrilas celulósicas e as lamelas, bem como dos subcomponentes de ambas - a qual pode ser feita por análises microscópicas. Há diversos tipos de técnicas microscópicas, como microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*), cada uma apresentando suas particularidades (JOY et. al 1986; EGERTON, 1986; WILLIANS; CARTER, 1996). Para a obtenção de informações detalhadas da ultraestrutura da biomassa, o ideal é utilizar as diferentes formas de microscopia para a obtenção de um resultado completo, com todas as informações complementares obtidas pelas diferentes técnicas.

A Figura 6 ilustra as técnicas aplicadas à caracterização química e à caracterização estrutural.

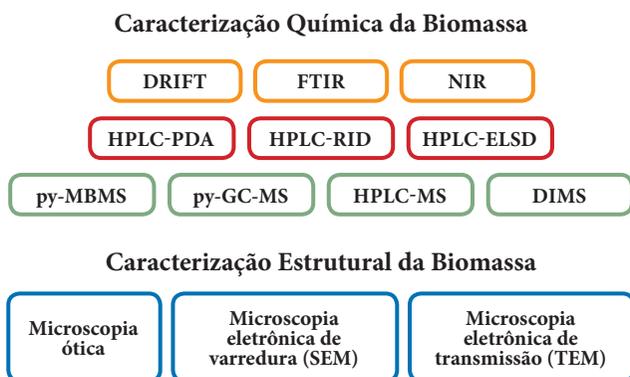


Figura 6. Técnicas analíticas avançadas utilizadas na caracterização química e estrutural da biomassa.

Estudo de metabólitos por metabolômica

A análise completa do perfil metabólico em amostras de biomassa é um desafio, principalmente devido à alta complexidade dos compostos presentes e às limitações das técnicas analíticas convencionais utilizadas para a caracterização desse tipo de matéria-prima. Para contornar essa deficiência, o uso de tecnologias mais avançadas vem se tornando vantajoso para se obter análises rápidas, seletivas, sensíveis e com o maior número de compostos detectados por um mesmo equipamento e na mesma análise. Dentro deste contexto, a *metabolômica* e a análise do perfil metabólico da biomassa por espectrometria de massas mostram-se alternativas interessantes para a caracterização desse tipo de matriz analítica ou dos produtos gerados.

A tecnologia voltada para o reconhecimento de uma visão geral, compreensiva, qualitativa e quantitativa dos metabólitos presentes em um organismo é denominada *metabolômica* (HALL, 2006). Os metabólitos constituem um conjunto diverso de arranjos atômicos, proporcionando uma ampla variação nas propriedades físicas e químicas da biomassa. O grau de diversidade é indicado pelas análises de metabólitos orgânicos de baixo peso molecular, polares e/ou voláteis (etanol e isopreno) e pode incluir até análises de metabólitos com maiores pesos moleculares, polares (carboidratos) e não polares (terpenóides e lipídeos).

A *metabolômica* é uma tecnologia capaz de determinar diferentes compostos químicos na mesma análise sendo, portanto, uma análise mais completa dos metabólitos presentes em uma determinada amostra. A identificação e quantificação dos metabólitos necessitam de instrumentação sofisticada, como a MS, RMN e fluorescência induzida por laser (LIF, *Laser Induced Fluorescence*).

Estratégias analíticas que empregam MS estão sendo consideradas como abordagens fundamentais em estudos de metabolômica e têm sido as ferramentas analíticas mais comumente utilizadas (BEDAIR; SUMNER, 2008; LEI et al., 2011). Isto porque as técnicas de metabolômica baseadas em MS oferecem uma excelente combinação de sensibilidade e seletividade, além de gerarem informações muito rápidas sobre a composição química (LEI et al., 2011).

A Figura 7 apresenta um fluxograma geral da aplicação da metabolômica no estudo da biomassa vegetal.



Figura 7. Fluxograma geral para estudo metabólico de folhas.

Avaliação da biomassa processada

Os diferentes tipos de biomassa apresentam composições químicas distintas, as quais podem ser determinadas pelos métodos mostrados ao longo do capítulo. As peculiaridades

dos produtos gerados a partir da biomassa estão diretamente relacionadas com as características do material vegetal e com o processo utilizado na sua transformação. Assim, é necessária a utilização de técnicas analíticas para a análise química em todas as fases de processamento da biomassa.

Um exemplo a ser discutido é o uso da técnica de GC-MS para a determinação, por exemplo, da composição química de bio-óleos. No entanto, esta técnica é limitada à análise de compostos voláteis, com cadeias pequenas e apolares. Trabalhos recentes mostram o uso de análises diretas por ESI-MS na caracterização de bio-óleo (SMITH et al., 2012; JARVIS et al., 2012). Esse tipo de abordagem analítica possibilita detectar vários de compostos em uma única análise (Figura 8).

Além da análise de bio-óleos, essa técnica pode ser empregada para a análise de outros produtos gerados a partir do pré-processamento da biomassa, como biodiesel, bem como na identificação de produtos formados nas reações, como inibidores. Por fim, também pode ser utilizada para acompanhamento e otimização de processos químicos e biológicos de diferentes tipos de biomassa.

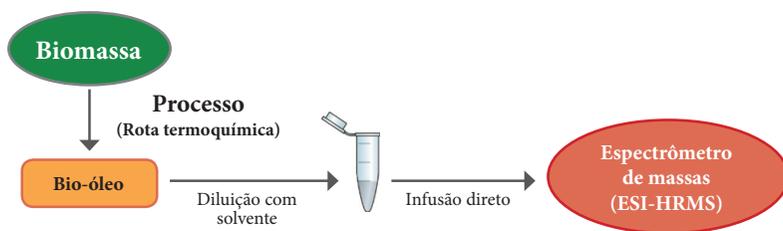


Figura 8. Fluxograma geral para caracterização de produtos de biomassa processada por técnicas avançadas de espectrometria de massas de altíssima resolução (HRMS, *High Resolution Mass Spectrometry*).

Considerações finais

A complexidade química e estrutural de cada tipo de biomassa pode variar drasticamente, o que pode inferir em diferentes aplicações, desde a produção de biocombustíveis à de produtos químicos renováveis. Portanto, a análise composicional e a caracterização detalhada de cada tipo de biomassa são necessárias.

É possível analisar quimicamente a biomassa por diferentes métodos e técnicas. Devido à ampla diversidade da composição química, nem sempre uma única técnica analítica é suficiente para gerar a informação desejada, seja ela referente à análise composicional ou à caracterização das propriedades físicas e químicas.

Atualmente, métodos mais sustentáveis e automatizados, os quais geram menor carga de resíduos laboratoriais, têm sido desenvolvidos de modo a fornecer análises mais rápidas, seletivas e sensíveis.

A literatura relata a utilização de técnicas espectroscópicas, cromatográficas e espectrométrica que apresentam grande potencial na análise química *quali* e *quantitativa* em amostras de biomassa. No entanto, ainda é necessário avançar na aplicação dessas técnicas, principalmente nas etapas de desenvolvimento e validação de métodos baseados nessas tecnologias.

Tendo em vista as informações apresentadas, torna-se evidente a necessidade do uso de técnicas analíticas modernas para realizar o mapeamento preciso da composição química dos diversos tipos de biomassa. O reconhecimento do potencial de aplicação de determinada matéria-prima ocorrerá, de forma efetiva, no momento em que houver o monitoramento

de todas as etapas envolvidas nos processos de desconstrução e de conversão da biomassa a ser estudada e processada.

Atualmente, existem diversas demandas relacionadas não apenas à etapa de caracterização de biomassa, mas também à de monitoramento dos produtos obtidos nos processos de transformação desse material, seja no acompanhamento da cinética, do rendimento das reações, na identificação dos compostos gerados ou na formação dos inibidores das reações.

Para atender a tais demandas, será cada vez mais comum o emprego das técnicas avançadas, as quais apresentam a capacidade de gerar resultados em curto espaço de tempo, podendo serem aplicadas em linha aos processos de conversão da biomassa.

Referências bibliográficas

ABDELNUR, P. V.; EBERLIN, L. S.; DE SA, G. F.; SOUZA, V.; EBERLIN, M. N. Single-shot biodiesel analysis: nearly instantaneous typification and quality control solely by ambient mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 80, p. 7882–7886, 2008.

AGBLEVOR, F. A.; EVANS, R. J.; JOHNSON, K. D. Molecular-beam mass spectrometric analysis of lignocellulosics materials, I Herbaceous biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 30, p. 125-44, 1994.

ALMEIDA, J. R.; RUNQUIST, D.; SANCHEZ NOGUE, V.; LIDEN, G.; GORWA-GRAUSLUND, M. F. Stress-related challenges in pentose fermentation to ethanol by the

yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology Journal**, Weinheim, v. 6, p. 286-299, 2011.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 2035-2041, 2008.

BEDAIR, M.; SUMMER, L. W. Current and emerging mass-spectrometry technologies for metabolomics. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 27, p. 238-250, 2008.

BOSE, S. K.; FRANCIS, R. C.; GOVENDER, M.; BUSH, T.; SPARK, A. Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, p. 1628-1633, 2009.

CRUZ-HERNANDEZ, C.; DESTAILLATS, F. Recent Advances in Fast Gas-Chromatography: Application to the Separation of Fatty Acid Methyl Esters. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, London, v. 32, p. 1672-1688, 2009.

DAVISON, B. H.; DRESCHER, S. R.; TUSKAN, G. A.; DAVIS, M. F.; NGHIEM, N. P. Variation of S/G ratio and lignin content in a populus family influences the release of xylose by dilute acid hydrolysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, New York, v. 130, p. 427-435, 2006.

EGERTON, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. New York: Plenum Press, 1986, 410 p.

EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass; 1. Fundamentals. **Energy & Fuels**, Washington, v. 1, p. 123-37, 1987.

FERREIRA-LEITAO, V.; PERRONE, C. C.; RODRIGUES, J.; FRANKE, A. P. M.; MACRELLI, S.; ZACCHI, G. An approach to the utilisation of CO₂ as impregnating agent in steam pretreatment of sugar cane bagasse and leaves for ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 3, n. 7, p. 2-8, 2010.

FICARRA, A.; LO FIEGO, D. P.; MINELLI, G.; ANTONELLI, A. Ultra fast analysis of subcutaneous pork fat. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 121, p. 809-814, 2010.

GÓMEZ, C. J.; MESZAROS, E.; JAKAB, E.; VELO, E.; PUIG-JNAER, L. Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and herbaceous biomass crop using PCA techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 80, p. 416-426, 2007.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 1500-1503, 2009.

- GOVENDER, M.; BUSH, T.; SPARK, A.; BOSE, S. K.; FRANCIS, R. C. An accurate and non-labor intensive method for the determination of syringyl to guaiacyl ratio in lignin. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, p. 5834–5839, 2009.
- GRABBER, J. H.; RALPH, J.; HATFIELD, R. D.; QUIDEAU, S. p-Hydroxyphenyl, Guaiacyl, and Syringyl Lignins Have Similar Inhibitory Effects on Wall Degradability. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 45, p. 2530-2532, 1997.
- HALL, R. D. Plant Metabolomics: from holistic hope, to hype, to hot topic. **New Phytologist**, Hoboken, v. 169, p. 453-468, 2006.
- HAMES, B.; SCARLATA, C.; SLUITER, A. Determination of protein content in biomass. In: **Laboratory analytical procedure**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2008, 8 p.
- HON, D.N.-S.; SHIRAISHI, N. (Eds.) **Wood and cellulosic chemistry**. (2nd ed.) New York: Marcel Dekker, 2001. 914 p.
- HU, Z.; SYKES, R.; DAVIS, M. F.; BRUMMER, E. C.; RAGAUSKAS, A. J. Chemical profiles of switchgrass. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, p. 3253-3257, 2010.

- IZUMI, A.; KURODA, K-I. Pyrolysis-mass spectrometry analysis of dehydrogenation lignin polymers with various syringyl/guaiacyl ratios. **Rapid Communication on Mass Spectrometry**, Hoboken, v. 11, p. 1709-15, 1997.
- JARVIS, J. M.; MCKENNA, A. M.; HILTEN, R. N.; DAS, K. C.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Characterization of pine pellet and peanut hull pyrolysis bio-oils by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, Washington, v. 26, p. 3810-15, 2012.
- JOY, D. C.; ROMING, J. A. D.; GOLDSTEIN J. I. (Eds.). **Principles of analytical electron microscopy**. New York: Plenum Press, 1986.
- KELLEY, S. S.; ROWELL, R. M.; DAVIS, M.; JURICH, C. K.; OBACH, R. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. **Bio-mass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 27, p. 77-88, 2004.
- LEI, Z.; HUHMAN, D. V.; SUMMER, L. W. Mass Spectrometry Strategies in Metabolomics. **The Journal of Biological Chemistry**, Rockville, *in press*, R111.238691, 2011.
- LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; MARCELO, C. R.; SILVERIO, F. O.; COLODETTE, J. L. Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of

- syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus spp.* lignin. **BioResources**, Raleigh, v. 3, p. 701-712, 2008.
- MARTIN, M.; ABER, J. Analyses of forest foliage III: determining nitrogen, lignin and cellulose in fresh leaves using near infrared reflectance data. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 2, p. 25-32, 1994.
- MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K. L.; BOHLER, H.; MEGLLEN, R. Rapid determination of the chemical composition and density of *Pinus radiata* by PLS modeling of the transmission and diffuse reflectance FTIR spectra. **Holzforschung**, Berlin, v. 53, p. 261-6, 1999.
- RALPH, J.; HATFIELD, R. D. Pyrolysis-GC-MS Characterization of forage materials. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 39., p. 1426-1437, 1991.
- RODRIGUES, J.; MEIER, D.; FAIX, O.; PEREIRA, H. Determination of tree to tree variations in syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 48, p. 121-8, 1999.
- RODRIGUES, J.; PULS, J.; FAIX, o.; PEREIRA, H. Determination of monosaccharides composition of *Eucalyptus globulus* wood by FTIR spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 55, p. 265-9, 2001.

SEQUINEL, R; HATANAKA, RR; GUALTIERI, CE; FLUMIGNAN, DL; OLIVEIRA, JE; PASSARETTI FILHO, J. Cromatografia gasosa ultrarrápida: uma visão geral sobre parâmetros, instrumentação e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 2226-2232, 2010.

SCHULTZ, T.; TEMPLETON, M.; MCGINNIS, G. Rapid determination of lignocellulose by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 57, p. 209-12, 1985.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of ash in biomass. In: **Laboratory analytical procedure**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 8p., 2005a.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of extractives in biomass. In: **Laboratory analytical procedure**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 12 p., 2005b.

SLUITER, A; HAMES, B; RUIZ, R; SCARLATA, C; SLUITER, J; TEMPLETON, D. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. In: **Laboratory analytical procedure**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 14 p., 2008a.

SLUITER, A.; HAMES, B.; HYMAN, D.; PAYNE, C.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; WOLFE, J. Determination of total solids in biomass and

total dissolved solids in liquid process samples. In: **Laboratory analytical procedure**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 9 p., 2008b.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. In: **Laboratory analytical procedure**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 18 p., 2008c.

SLUITER, J.B.; RUIZ, R.O.; SCARLATA, C.J.; SLUITER, A.D.; TEMPLETON, D.W. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 16, p. 9043-9053, 2010.

SMITH, E. A.; PARK, S.; KLEIN, A. T.; LEE, Y. J. **Bio-oil analysis using negative electrospray ionization: comparative study of high-resolution mass spectrometers and phenolic versus sugarc components**. Energy & Fuels, Washington, v. 26, p. 3796-802, 2012.

SWARTZ, ME. UPLC™: an introduction and review. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, London, vol.28, p.1253-1263, 2005.

SYKES, R.; KODRZYCKI, B.; TUSKAN, G.; FOUTZ, K.; DAVIS, M. Within tree variability of lignin composition in *Populus*. **Wood Science and Technology**, Gewerbe-strasse, v. 42, p. 649-661, 2008.

TEMPLETON, D. W.; SLUITER, A. D.; HAYWARD, T. K.; HAMES, B. R.; THOMAS, S. R. Assessing corn stover composition and sources of variability via NIRS. **Cellulose**, Gewerbestrasse, v. 16, p. 621-639, 2009.

WHITE, W. G.; MOOSE, S. P.; WEIL, C. F.; MCCANN, M. C.; CARPITA, N. C.; BELOW, F. E. Tropical maize: exploiting maize genetic diversity to develop a novel annual crop for lignocellulosic biomass and sugar production. In: BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. **Routes to cellulosic ethanol**. Gewerbestrasse: Springer, 2011, p. 167-179.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. V. 1. New York: Plenum Press, 1996. 729 p.

VAZ JÚNIOR, S.; SOARES, I. P. **Química analítica aplicada à agroenergia**. Brasília: Embrapa, 2012. 97 p.

YIZHE, L.; GUIRONG, B.; HUA, W. Determination of 11 fatty acids and fatty acid methyl esters in biodiesel using ultra performance liquid chromatography. **Chinese Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 26, p. 494 - 498, 2008.



Processos Químicos Catalíticos

Sílvio Vaz Jr.

Os processos químicos de conversão baseiam-se em reações químicas e, na maioria das vezes, um componente da biomassa é extraído e purificado, sendo posteriormente utilizado como reagente de partida, ou *precursor*, em uma rota sintética, que frequentemente utiliza de catalisadores para o aumento do rendimento do produto de interesse e para a diminuição dos tempos de reação. Assim, é possível notar que vários aspectos da química verde, como o uso de catalisadores e a redução da geração de resíduos, podem ser aqui aplicados, sendo que o primeiro aspecto pode se tornar um item extremamente estratégico para este tipo de processo.

Os catalisadores permitem que a reação prossiga por um caminho a uma menor energia de ativação (Figura 1), o que leva a um aumento na velocidade de reação e diminuição do tempo de reação. Eles podem ser *heterogêneos* ou *homogêneos*. Os primeiros encontram-se em um estado físico diferente do meio de reação, enquanto que os demais encontram-se no mesmo estado físico que o meio reacional.

O controle das reações pode se dar da seguinte forma:

- Controle termodinâmico: obtenção dos produtos mais estáveis, o que leva a maiores variações da energia livre de Gibbs (ΔG) para a reação;

- Controle cinético: obtenção de produtos formados com menor energia de ativação (E_{at}) e maior velocidade de reação.

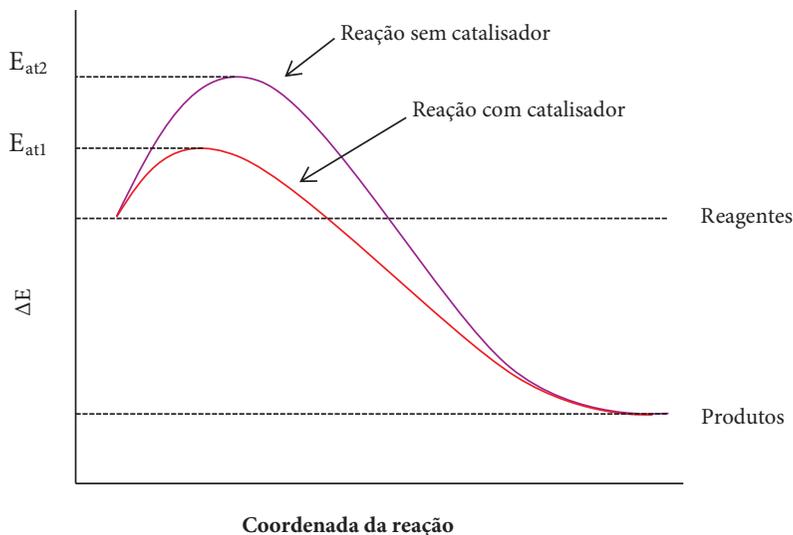


Figura 1. Comparação entre as energias de ativação para uma reação com a presença do catalisador (E_{at1}) e sem a presença de catalisador (E_{at2}).

A teoria do estado de transição considera a energia livre de ativação (ΔG^\ddagger), sendo que a diminuição desta favorece a formação dos produtos:

$$\Delta G^\ddagger \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \text{ (4.1)}$$

Onde ΔH^\ddagger é a entalpia de ativação (kJ mol^{-1}), T é a temperatura do sistema (K) e ΔS^\ddagger a entropia de ativação ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

Quanto à cinética da reação, para uma reação hipotética onde os reagentes A e B levam à formação do produto C em presença de um catalisador P, a velocidade da reação pode ser expressa da seguinte forma:

$$v \text{ (s}^{-1} \text{ mol L}^{-1}\text{)} = k[\text{A}][\text{B}][\text{P}] \text{ (4.2)}$$

Onde **k** é a constante de velocidade (s^{-1} , para reações de primeira ordem, ou $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para reações de segunda ordem), **[A]** e **[B]** são as concentrações dos reagentes (mol L^{-1}) e **[P]** é a concentração do catalisador (mol L^{-1}).

Outra forma de se expressar a cinética de uma reação é:

$$v \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} = d[\text{C}] / dt \text{ (4.3)}$$

Onde **d[C]** é a concentração do produto formado (mol L^{-1}), a partir de sua derivada primeira, e **dt** é o tempo da reação (s), também a partir de sua derivada primeira.

No entanto, a velocidade da reação pode ser diretamente proporcional à concentração do catalisador:

$$v \propto [\text{P}] \text{ (4.4)}$$

E assim, a velocidade da reação pode ser inversamente proporcional à energia de ativação da reação, conforme representado na Figura 1:

$$v \propto 1 / E_{\text{at}} \text{ (4.5)}$$

Processos catalíticos aplicados à biomassa lignocelulósica

No caso do aproveitamento da celulose e da hemicelulose do resíduo lignocelulósico, deve-se antes obter estes polímeros e os seus açúcares constituintes, destacando-se a glicose (hexose) e a xilose (pentose), respectivamente, para a posterior obtenção de moléculas de interesse industrial (KAMM et al., 2006). Para o caso da lignina, o que se busca inicialmente é a quebra da estrutura molecular, de modo a liberar, principalmente, compostos fenólicos que poderão ser testados, por exemplo, como monômeros em rotas de preparação diversas – a formação de compostos não polares também poderá ser obtida após esta quebra estrutural, o que dependerá dos tipos de reação e catalisadores.

A obtenção de compostos bloco-constructores, que originam um grande número de outros compostos de interesse econômico, e de intermediários de síntese, que podem ser utilizados em química fina, é a abordagem usual para os projetos de P&D (UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE, 2004; BOZELL; PETERSEN, 2010; UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE, 2007). Compostos bloco-constructores, como o furfural e o xilitol (oriundos da xilose constituinte da hemicelulose) e hidroximetilfurfural (oriundo da glicose), entre outros, podem adicionar grande valor aos carboidratos (BOZELL; PETERSEN, 2010; KAMM et al., 2006; VAZ JUNIOR, 2011). O mesmo pode-se estender aos derivados da lignina.

A Figura 2 ilustra, de uma forma simplificada, a aplicação dos processos químicos ao desenvolvimento de tecnologias de conversão da biomassa. Inicialmente, a biomassa

deverá passar por uma análise química completa, que visa a determinar a constituição química, além de algumas propriedades físico-químicas que sejam de interesse. Em seguida, tem-se o seu pré-tratamento, quando este for necessário, o que permitirá a separação da molécula precursora de interesse, e caso esta não possua a pureza adequada, realiza-se uma etapa de purificação. Com a obtenção da molécula precursora, parte-se para a etapa de síntese orgânica, na qual está envolvida a procura pelos melhores catalisadores (*screening* de catalisadores diversos: heterogêneos inorgânicos, e homogêneos inorgânicos e enzimáticos) e a abordagem adequada para o desenho das rotas de síntese. Após a síntese do produto-alvo, como um composto bloco-construtor, ele deverá ser devidamente identificado quanto à sua estrutura química e pureza. Feita a identificação química, parte-se para a etapa de estudo do potencial do produto-alvo e de sua rota de síntese. Quando o produto apresenta potencial industrial, a próxima etapa é o escalonamento visando à produção industrial. Caso produto e rota não apresentem viabilidade econômica, pode-se reiniciar a busca por nova molécula precursora, por novo produto-alvo ou por ambos.

Cabe comentar o desenvolvimento e uso de catalisadores para esses processos, dada a importância dos primeiros para melhoria de rendimentos e seletividades - considerando a enantioseletividade, a regioseletividade e a estereoseletividade. As zeólitas têm sido aplicadas na glicolização, oxidação, hidrólise e pirólise de carboidratos e hidrogenação da glicerina (RAUTER et al., 2010; MOTA et al., 2009), e no *cracking* de ligninas (ZAKZESKI et al., 2010). Os metais (sais solúveis e insolúveis, e complexos) têm sido aplicados

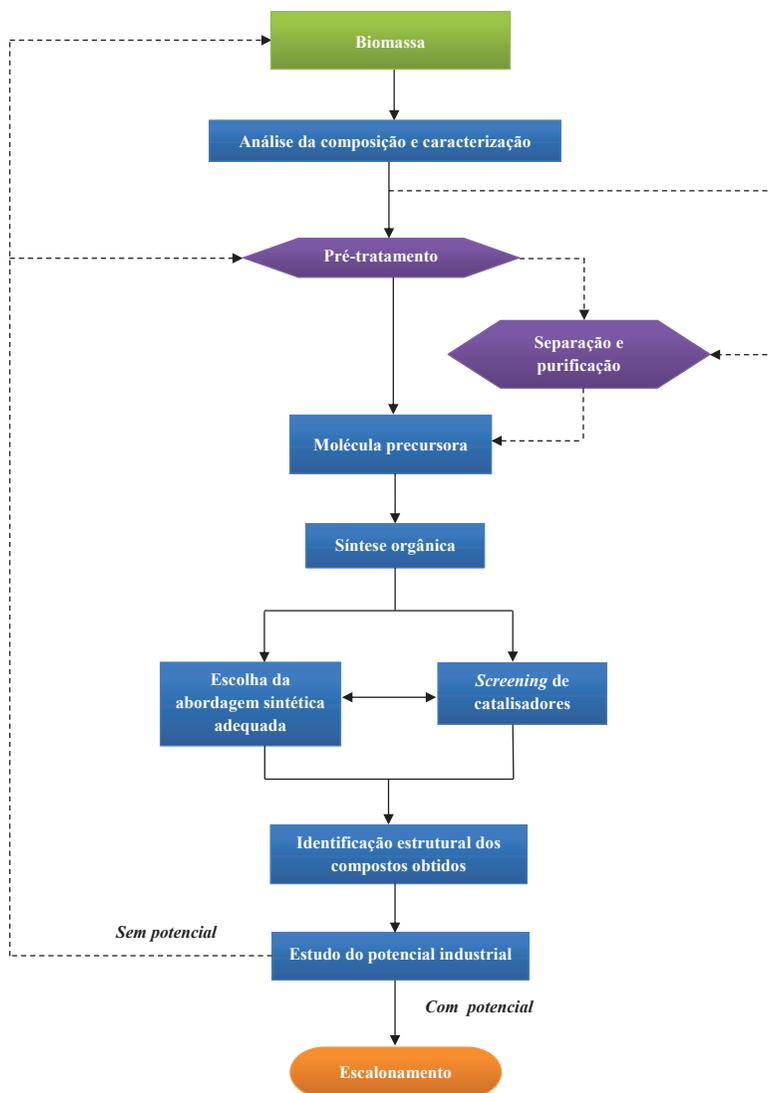


Figura 2. Fluxograma do desenvolvimento de moléculas a partir da aplicação de processos químicos de conversão da biomassa.

em catálise heterogênea (Ni, Pd/C, Ru/C, Co-Mo, Ni-Mo, Ru/Al₂O₃, etc.) para a redução de ligninas e de glicerina (ZAKZESKI et al., 2010; BOZELL; PETERSEN, 2010); complexos metálicos de V, Mn, Co, Pd, Fe, Re e Cu, como catalisadores homogêneos e heterogêneos para a oxidação de amido e celulose, entre outras reações (COLLINSON; THIELEMANS, 2010). Já as enzimas extraídas e purificadas, como celulase, β-glucosidase e xilanase, são largamente utilizadas na hidrólise da celulose e da hemicelulose (SARKAR et al., 2012).

Análise da composição e caracterização

Utilizando-se como exemplo a biomassa lignocelulósica como matéria-prima, as amostras são preparadas com a conversão de uma variedade delas em um material uniforme e adequado para a análise da composição química, como o teor de celulose e hemicelulose (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008a). A determinação do teor de cinzas é feito por oxidação térmica e posterior pesagem da amostra remanescente (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2005). A determinação de sólidos insolúveis é feita por meio de centrifugação, para separação da fração líquida, e da filtração, para a separação da fração sólida, com as posteriores secagem e pesagem destas frações (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008b). A determinação estrutural de carboidratos e da lignina se dá por meio de extração sólido-líquido, seguida de análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com um detector de índice de refração (para carboidratos) e outro de absorção no

ultravioleta-visível (para lignina) (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008c). A determinação de açúcares, subprodutos e produtos de degradação é feita também por meio de análises de CLAE-índice de refração (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2006). Já a determinação de sólidos totais e dissolvidos por meio de secagem direta para a fração sólida, e filtração e secagem para a fração líquida, seguidas de pesagem (NATIONAL RENEWABLE LABORATORY, 2008d).

Este item é detalhado no Capítulo 3 que trata da **Análise química da biomassa**.

Pré-tratamento

Seguindo-se como exemplo de matéria-prima a biomassa lignocelulósica, o pré-tratamento desta pode ser feito por hidrólise ácida com o uso de ácido sulfúrico diluído à temperatura branda (60 °C) para a solubilização da hemicelulose, seguida da precipitação de celulose e da lignina (HON; SHIRASHI, 2001). No pré-tratamento por explosão a vapor a biomassa é exposta a vapor pressurizado (2 atm), seguida de rápida redução na pressão, o que resulta na quebra da estrutura lignocelulósica, com a hidrólise da hemicelulose em pentoses (majoritariamente a D-xilose), a despolimerização da lignina e o rompimento das fibras de celulose e liberação de hexoses (MONTANE et al., 1998). Depois de obtido o licor pelo método mais apropriado, este é utilizado para a separação e purificação de moléculas precursoras, como os açúcares (pentoses e hexoses) e a lignina.

Síntese orgânica

Para o uso da biomassa como matéria-prima em síntese orgânica, a utilização de catalisadores é importante e facilita a formação de produtos-alvo, já que a cinética de reação sem eles é lenta na maioria das vezes. Mecanismos de reação baseados em *substituição nucleofílica de primeira e segunda ordem* (SN1 e SN2) e *eliminação de primeira e segunda ordem* (E1 e E2) são frequentemente considerados no desenho de rotas de síntese para derivados de biomassa – tais mecanismos são dependentes da cinética e da termodinâmica da reação, considerados no início deste Capítulo.

O micro *screening* de catalisadores heterogêneos e homogêneos, com o uso de microrreatores em fase líquida com agitação mecânica, é adequado para a realização de testes catalíticos sob condições isentas de problemas de transferência de massa e calor (EHRFELD et al., 2000) – reagentes, solventes e catalisadores são adicionados ao micro reator sob condições controladas de temperatura e pressão; por exemplo, nas faixas de 25 a 250 °C, e de 1 a 50 atm. É necessário o monitoramento permanente dos valores de pH do meio. Uma alternativa que vem se mostrando eficaz é a aplicação da abordagem sintética baseada em *química combinatorial*, por meio de testes para um elevado número de rotas de síntese, por meio de planejamento fatorial e posterior construção de bibliotecas de síntese, as quais também podem ser utilizadas no *screening* de catalisadores (YAN, 2004; RICHARDS, 2006). Utilizam-se métodos avançados de construção de bibliotecas, como a modelagem cinética de alto rendimento, a partir de um modelo cinético genérico que permita empregar diferentes condições de testes

para diferentes reações e catalisadores, considerando o desenho das condições experimentais que possibilitem determinar os parâmetros cinéticos de interesse (*atividade em função do tempo e seletividade*), além da consideração de possíveis complicações decorrentes da desativação da reação ou do catalisador (FARRUSENG, 2008).

Os cálculos dos rendimentos mássico (Equação 4.6) e molar (Equação 4.7) para os produtos-alvo são de fundamental importância para a verificação da eficiência do processo idealizado.

$$R_{\text{mas}} (\%) = m_p / m_r \times 100 \quad (4.6)$$

Onde m_p é a massa de produto formado (g, kg) e m_r é a massa de reagente consumido (g, kg).

$$R_{\text{mol}} (\%) = n_p / n_r \times 100 \quad (4.7)$$

Onde n_p é o número de mols de produto formado e n_r é o número de mols de reagente consumido.

São verificadas, ainda, a *conversão* (X) (Equação 4.8) e a *seletividade* (S) (Equação 4.9) para cada catalisador testado.

$$X (\%) = m_i - m_f / m_i \times 100 \quad (4.8)$$

Onde m_i é a massa inicial do reagente (g ou kg) que reagiu e m_f é a sua massa final (g ou kg).

$$S (\%) = m_R / m_C \times 100 \quad (4.9)$$

Onde m_R é a massa de produto formado (g ou kg) e m_C é a massa do reagente convertido (g ou kg).

Rotas sintéticas baseadas em reações como substituição eletrofílica aromática, substituição alifática nucleofílica, adições a ligações C-C e C-O, eliminações, rearranjos intramoleculares, oxidações e reduções são de interesse quando o objetivo é obter compostos químicos a partir de componentes da biomassa, como olefinas, açúcares, lignina e amido. O acompanhamento do consumo da molécula precursora e da formação dos produtos-alvo e subprodutos se dá, geralmente, com o uso de técnicas cromatográficas de separação acopladas às técnicas espectroscópicas de detecção, como é visto mais à frente.

A aplicação de princípios de química verde deve ser estimulada, por meio da economia atômica, economia energética, menor geração de resíduos e, é claro, o uso de catalisadores ao invés de reações estequiométricas. Dois parâmetros que podem ser aplicados são a Economia Atômica, para a reação, e o Fator-E, para avaliar um possível impacto ambiental da geração de resíduos (LAPKIN; CONSTABLE, 2009):

$$\text{Economia Atômica} = M_p / \Sigma M_R \quad (4.10)$$

Onde M_p é a massa molecular do produto formado (g mol^{-1}) e ΣM_R é a somatória das massas moleculares dos reagentes (g mol^{-1}).

$$\text{Fator-E} = m_{\text{res}} / m_p \quad (4.11)$$

Onde m_{res} é a massa de resíduo formada (g ou kg) e m_p é a massa do produto-alvo formado (g ou kg).

O acompanhamento da formação de produtos e subprodutos, e do consumo de moléculas precursoras das reações químicas pode ser feito com o uso da cromatografia gasosa (CG) ou da CLAE, acopladas à espectrometria de massas (CAZES, 2004) – os compostos são separados de acordo com a polaridade, pressão de vapor e solubilidade, para em seguida serem detectados pelo espectrômetro, baseando-se na relação massa/carga (m/z) das substâncias formadas após processos de fragmentação de moléculas e íons; moléculas de baixa massa molecular podem ser analisadas por CG, enquanto que as de alta massa molecular podem ser analisadas por CLAE.

A identificação espectroscópica dos produtos de interesse é realizada com o uso de absorção no infravermelho médio (intervalo de número de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} , em pastilha de KBr), absorção no ultravioleta-visível (intervalo de comprimento de onda de 190 a 800 nm), ressonância magnética nuclear dos núcleos de ^1H e ^{13}C (estados líquido e sólido) e espectrometria de massas (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). Grupamentos e ambientes químicos são caracterizados após a absorção da respectiva radiação incidente, produzindo um sinal característico a ser capturado pelo detector. Separações, purificações e testes físico-químicos adicionais (pontos de fusão e ebulição, determinação de fórmula molecular, solubilidade, pureza, índice de refração) podem ser aplicados caso haja a necessidade de melhor entendimento da estrutura molecular (SHIRINER et al., 1983) – uso de métodos clássicos de análise orgânica, os quais baseiam-se em uma medida do valor absoluto de uma determinada propriedade.

As medidas de cinética de reações químicas em meio aquoso, que é geralmente o meio onde se dão as reações com

componentes da biomassa, podem ser realizadas com o uso da CLAE com um detector de absorção no ultravioleta-visível (MIKKOLA et al., 1999). Na determinação da conversão e da seletividade de catalisadores acompanha-se a formação de produtos-alvo e subprodutos também por CLAE com um detector de absorção no ultravioleta-visível (CYBULSKI; MOULIJN, 1998). Atribui-se um sinal característico associado ao consumo do reagente (conversão) ou à formação do produto/subproduto (seletividade). A análise superficial e estrutural de catalisadores inorgânicos é feita com o uso de difratometria de raios X, espectroscopia fotoeletrônica de raios X ou microscopia eletrônica de varredura (RICHARDS, 2006), sendo que as amostras deverão ser sólidas (pós), sem preparo especial. A análise de processos redox de metais de transição utilizados como catalisadores inorgânicos utiliza a voltametria cíclica ou a polarografia (ZOSKI, 2007).

Separação e purificação

A separação é uma etapa crítica dos processos químicos catalíticos aplicados à biomassa, devido a dois fatores: a presença de água no meio e o grande número de isômeros formados. Como existe um número considerável de tecnologias de separação, serão consideradas duas das mais promissoras: *membranas líquidas* e *nanofiltração*.

A separação por membranas líquidas consiste em usar suporte microporoso de poli(difluoreto de vinilideno) impregnado com uma solução de metil-colato (solução de arraste), tendo este último a função de facilitar o transporte e a difusão dos compostos-alvo na membrana pela formação de um

complexo *composto de arraste/composto-alvo* (HASSOUNE et al., 2006). Para a separação por nanofiltração são utilizadas membranas filtradoras comerciais, como DESAL-5 DK, DESAL-5 DL e NF270, com a filtração se dando em modo refluxo total a 50 °C, aplicando-se pressões compreendidas entre 2 a 40 bar (SJÖMAN, et al. (2007). Desse modo, busca-se alcançar um grau mínimo de pureza para as moléculas precursoras e para os produtos-alvo. Outros métodos e técnicas, como resinas de troca, colunas semipreparativas e zeólitas modificadas, podem também ser aplicados às frações da biomassa e aos seus produtos (COOKE et al., 2000).

Estudo do potencial industrial

São utilizados *softwares* de simulação como o ASPEN PLUS (desenho e otimização dos processos) e o ASPEN PROPERTIES, para simulação de parâmetros termodinâmicos de novas moléculas. Desse modo, calculados o CAPEX e o OPEX como parâmetros para a avaliação da viabilidade industrial de processos (TUFVESSON et al., 2011):

- CAPEX é a sigla para o termo em inglês *capital expenditure*, que relaciona os investimentos a serem feitos em bens de capital, como infraestrutura (reatores, sistemas de separação, etc.);
- OPEX é a sigla para o termo em inglês *operational expenditure*, que relaciona as despesas operacionais, como energia, reagentes, homem/hora, etc.

Escalonamento

Validado o processo em escala laboratorial e confirmado o seu potencial industrial, parte-se para o escalonamento, cujo objetivo é testar variáveis operacionais críticas para a produção do produto-alvo em grandes quantidades.

O desenvolvimento típico de um processo químico envolve as seguintes etapas:

1. Etapa de laboratório: mL ou g;
2. Etapa pré-piloto: L ou kg;
3. Etapa piloto: 10^3 L ou tonelada;
4. Etapa de larga escala ou industrial: $> 10^3$ L ou milhares de toneladas.

Do ponto de vista econômico, conforme vá se alterando de etapas, por exemplo, da etapa 3 para a etapa 4, os custos de produção diminuem, levando ao chamado *ganho de escala*.

Frequentemente, são utilizados *softwares* de simulação como ferramentas para otimizar tempo e resultados para a avaliação das etapas de escalonamento, os quais podem estar conectados a microrreatores, conforme o que já foi comentado no Item “**Síntese orgânica**”. Tais *softwares* podem utilizar as seguintes equações matemáticas para a simulação do processo baseadas, geralmente, em fenômenos físico-químicos (LUYBEN, 1996):

- Equações de continuidade;
- Equações de energia;

- Equações de movimento;
- Equações de transporte de massa;
- Equações de estado;
- Equações de equilíbrio;

Essas equações podem ser construídas a partir de equações diferenciais ordinárias. A análise estatística pode ser feita utilizando métodos multivariados, como o PLS (*Partial Least Square*). Exemplos de simulações são: destilação binária em coluna, destilação multicomponente em coluna e produção em reator de batelada.

Tratamento de efluentes residuais

Como já tratado anteriormente, um dos princípios da química verde é a prevenção da geração do resíduo em vez do tratamento deste último. No entanto, quando se trabalha com processos químicos catalíticos em escala laboratorial ou de produção, é praticamente impossível não haver a geração de efluentes residuais, sejam eles aquosos, orgânicos ou gasosos. Não é objetivo deste Capítulo descrever detalhadamente os processos de tratamento de tais efluentes, mas sim o que deve ser considerado para a sua aplicação.

Ali et al. (2005) observam ser necessárias as seguintes considerações a respeito da prevenção e do tratamento de resíduos gerados em processos químicos:

- i. Avaliação da geração do resíduo quanto à sua fonte, onde são buscadas e interpretadas informações sobre

- o histórico do processo gerador e sobre a área potencialmente afetada;
- ii. Viabilidade da implantação de procedimentos de prevenção, onde são propostas normas ou diretrizes que buscam evitar a geração do resíduo;
 - iii. Gerenciamento dos resíduos gerados, por meio de procedimentos operacionais, aplicação de tecnologias apropriadas e reaproveitamento dos resíduos;
 - iv. Reciclagem, com suas opções e tecnologias, de modo a ser dados novos usos ao resíduo;
 - v. Tratamento do resíduo, por meio de processos físicos (ex.: adsorção e separação), químicos (ex.: oxidação, redução e fotodegradação) e biológicos (ex.: fermentação);
 - vi. Disposição do resíduo por meio de incineração com o uso de tecnologias adequadas;
 - vii. Disposição final em aterros sanitários, etc.

Desse modo, deve-se se ter especial cuidado nesta etapa “final” dos processos catalíticos, não se devendo acreditar que por ser processos nos quais se usa a biomassa como matéria-prima não exista o risco da geração de efluentes potencialmente perigosos.

Referências bibliográficas

ALI, M. F.; EL ALI, B. M.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of industrial chemistry – organic chemistry**. New York: McGraw-Hill, 2005. 661 p.

- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's Top 10 revisited. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 12, p. 539 - 554, 2010.
- CAZES, J. (Ed.) **Encyclopedia of chromatography**. Marcel Dekker, New York, 2004. 1679 p.
- COLLINSON, S.R.; THIELEMANS, W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 254, p. 1854 - 1870, 2010.
- COOKE, M.; POOLE, C.F.; WILSON, I.D.; ADLARD, E.R. **Encyclopedia of separation science**. Academic Press, 2000. 4.927 p.
- CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. A. (Eds.) **Structured catalysts and reactors**. Marcel Dekker, New York, 1998. 645 p.
- EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. **Microreactors. New technology for modern chemistry**. Wiley-VCH, Weinheim, 2000. 293 p.
- FARRUSSENG, D. High-throughput heterogeneous catalysis. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 63, p. 487 - 513, 2008.
- HON, D. N.-S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. (2nd Ed.) New York: Marcel Dekker, 2001. 914 p.

HASSOUNE, H.; RHLALOU, T.; FROUJI, M.A.; CHAPPEY, C.; VERCHÈRE, J.F. Application of supported liquid membranes containing methyl cholate in cyclohexane for the carrier-mediated transport of sugars. **Desalination**, Amsterdam, v. 189, p. 31–42, 2006.

LAPKIN, A.; CONSTABLE, D. (Ed.) **Green chemistry metrics – measuring and monitoring sustainable processes**. Chichester: Blackwell, 2009, p. 69 – 199.

LUYBEN, W. L. **Process modeling, simulation, and control for chemical engineers**. (2nd ed.). New York: McGraw-Hill, 1996. 724 p.

MIKKOLA, J.-P.; SJÖHOLM, R.; SALMI, T.; MÄKI-ARVELA, P. Xylose hydrogenation: kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms. **Catalysis Today**, Amsterdam, 48, p. 73 – 81, 1999.

MONTANE, D.; FARRIOL, X.; SALVADÓ, J.; JOLLEZ, P.; CHORNET, E. Application of steam-explosion to the fractionation and rapid vapor-phase alkaline pulping of wheat straw. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 14, p. 261 – 276, 1998.

NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of ash in biomass**. Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2005. 8 p.

NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Preparation of samples for compositional analysis.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 12 p. (a)

NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of insoluble solids in pretreated biomass.** Material Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 9 p. (b)

NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 18 p. (c)

NATIONAL RENEWABLE LABORATORY. NREL. **Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL, 2008. 9 p. (d)

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. **Biorefineries:** industrial processes and products: status quo and future directions. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 1. 406 p.

RAUTER, A. P.; XAVIER, N. M.; LUCAS, S. D.; SANTOS, M. Zeolites and other silicon-based promoters in carbohydrate chemistry. In: HORTON, D. (Ed.). **Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry.** Amsterdam: Academic Press, 2010. v. 63.

- RICHARDS, R. (Ed.) **Surface and nanomolecular catalysis**. Taylor & Francis, Boca Ranton, 2006. 536 p.
- SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 37, p. 19 - 27, 2012.
- SHRINER, R.L.; FUSON, R.C.; CURTIN, D.Y.; MORRIL, T.C. **Identificação sistemática dos compostos orgânicos – manual de laboratório**. 6a Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983. 517 p.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6a Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1998. 460 p.
- SJÖMAN, E.; MANTTARI, M.; NYSTROMA, M.; KOIVIKKO, H.; HEIKKIL, H. Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 292, p. 106–115, 2007.
- TUFVESSON, P.; LIMA-RAMOS, J.; NORDBLAD, M.; WOODLEY, J. M. Guidelines and cost analysis for catalyst production in biocatalytic processes. **Organic Process Research & Development**, Washington, v. 15, 2011, p. 266–274.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE. **Top value added chemicals from biomass:** results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Springfield, VA, 2004. v. 1. US DOE

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY – DOE. **Top value added chemicals from biomass:** results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Springfield, VA, 2007. v. 2. US DOE

VAZ JUNIOR, S. (Ed.). **Biorrefinarias:** cenários e perspectivas. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. 175 p.

YAN, B. (Ed.) Analysis and purification methods in combinatorial chemistry. Wiley-Interscience, Hoboken, 2004. 459 p.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical and Reviews**, Washington, v. 110, p. 3552 - 3599, 2010.

ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry.** Elsevier, Amsterdam, 2007. 935 p.



Dasciana de Souza Rodrigues

A utilização de biomassa para a produção de combustíveis e produtos químicos tem despertado grande interesse do ponto de vista industrial e científico. Isto se deve, principalmente, ao caráter renovável desta matéria-prima. Além disso, a escassez de petróleo em algumas regiões do planeta, o desequilíbrio ambiental observado nos últimos anos e o crescimento populacional também são fatores que indicam a necessidade do uso desse tipo de matéria-prima (DE JONG et al., 2012).

A transformação de biomassa em diferentes produtos pode ocorrer pelo uso de processos químicos, termoquímicos ou bioquímicos. A escolha do processo a ser utilizado depende, entre outros fatores, do produto desejado, do custo de produção, do tempo de reação, dos resíduos gerados, etc.

O interesse no desenvolvimento de processos bioquímicos deve-se à possibilidade de conversão da biomassa em produtos específicos sob condições brandas de temperatura, pH e pressão. Esses processos podem ser divididos em dois tipos principais: microbiano e enzimático.

Em processos microbianos a conversão da biomassa é catalisada pela ação de enzimas, as quais podem estar distribuídas dentro e fora de microrganismos. Geralmente, além da fonte de carbono, outros compostos devem ser adicionados ao reator para manter a viabilidade celular. Os microrganismos podem consumir diversos componentes da biomassa, gerando produtos por meio de diferentes rotas bioquímicas.

Muitos microrganismos são capazes de converter os monômeros provenientes de celulose e hemicelulose em diferentes compostos como, por exemplo, álcoois (butanol, etanol, propanodiol, etc.), ésteres derivados de diferentes cadeias de ácidos graxos (oleico, láurico, palmítico, mirístico, etc.) e ácidos orgânicos (acético, butírico, cítrico, fumárico, glicônico, itacônico, kójico, láctico, málico, propiônico, succínico, tartárico e outros) (ALMEIDA, 2011; CARVALHO et al., 2005).

Atualmente, o uso de ferramentas como genômica, proteômica e bioinformática, disponibiliza uma grande quantidade de informações que facilitam o desenvolvimento dos bioprocessos (HATTI-KAUL et al., 2007).

Um grande número de novas tecnologias envolvendo o uso de microrganismos geneticamente modificados para a produção de moléculas sob medida tem surgido nos últimos anos. O melhoramento no rendimento para um determinado produto também é um dos focos de pesquisa nessa área. Empresas como a Solazyme, a Amyris, a Lanzatech e a See Algae são exemplos do uso da biotecnologia para o desenvolvimento dos bioprocessos.

Os processos que utilizam somente enzimas isoladas têm algumas vantagens sobre os processos microbianos. Nestes

sistemas não é necessária a adição de nutrientes, pois não há células vivas presentes e as enzimas podem ser utilizadas nas formas livre (solúvel) ou imobilizada (partículas insolúveis). Porém têm como desvantagens o isolamento e a purificação das enzimas, o que os tornam relativamente caros.

Enzimas imobilizadas são, por definição, enzimas retidas ou confinadas em um espaço e que podem ser usadas repetidas vezes em um determinado processo (PEREIRA, 1999). Como exemplo de enzimas imobilizadas tem-se: reatores de membranas, em que o produto permeia a membrana, enquanto a enzima permanece retida; e enzimas ligadas a partículas insolúveis (suportes), em que ao final do processo é possível separá-las por meio de filtração. A própria célula pode ser utilizada como um suporte para imobilização da enzima, visto que após a morte celular as enzimas podem permanecer encapsuladas de forma ativa no interior da célula, e serem recuperadas e utilizadas repetidas vezes.

Quanto à aplicação de enzimas para transformação de componentes da biomassa, os processos envolvendo a hidrólise de amido, celulose, hemicelulose e proteínas, a esterificação de ácidos graxos e a transesterificação de glicerídeos são os temas mais investigados atualmente.

Apesar dos avanços atingidos na identificação e melhoramento de microrganismos e enzimas para a conversão dos açúcares provenientes de biomassa em biocombustíveis e outros produtos químicos, ainda há um grande desafio a ser superado no campo de desconstrução da biomassa lignocelulósica, ou seja, na conversão de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) em monômeros (glicose e xilose, principalmente). Superar esse obstáculo é necessário para reduzir a competição

por açúcares provenientes de fontes alimentícias, como do milho, beterraba, etc.

A liberação dos principais monômeros presentes na biomassa lignocelulósica é fundamental para que a grande maioria dos microrganismos consiga metabolizar a biomassa e gerar produtos de interesse. Atualmente, esta etapa do processo é realizada por métodos químicos ou termoquímicos associados a processos enzimáticos. As etapas química e termoquímica (pré-tratamento) facilitam o acesso de enzimas aos polissacarídeos, promovendo a desconstrução da biomassa. Entretanto, muitos desses processos de pré-tratamento levam à degradação de componentes da biomassa, gerando produtos que causam inibição nas etapas bioquímicas posteriores.

Neste capítulo, alguns processos bioquímicos para a utilização de biomassa na produção de combustíveis e produtos químicos renováveis serão apresentados, discutindo-se algumas tecnologias desenvolvidas recentemente.

Produtos obtidos da biomassa por processos bioquímicos

A partir da biomassa é possível obter uma boa parte dos compostos químicos produzidos a partir de fontes fósseis. Entretanto, os produtos da biomassa, geralmente, tem custo de produção superior aos obtidos a partir de fontes fósseis. Portanto, há a necessidade de aprimoramento dos processos existentes e de desenvolvimento de novos processos que viabilizem economicamente a fabricação de produtos químicos renováveis (DE JONG et al., 2012). Atualmente, alguns compostos químicos de interesse comercial já podem ser produzidos a partir

de biomassa, como os ácidos succínico, láctico, málico, cítrico, propiônico, levulínico, aspártico, glucárico, glutâmico; glicerol e seus derivados; propilenoglicol, sorbitol; xilitol; arabinitol; hidrocarbonetos e etanol (DE JONG et al., 2012). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos produtos obtidos a partir de diferentes tipos de biomassa e o processo bioquímico utilizado para a respectiva produção.

Alguns dos processos descritos na Tabela 1 já são bem estabelecidos. Entretanto, para alguns compostos de grande interesse industrial, a utilização de processos bioquímicos ainda se encontra em fase de provas de conceito - um exemplo disso é a produção microbiana de ácido levulínico (ARZEDA CORPORATION, 2013).

Processos bioquímicos para transformação da biomassa

A viabilidade econômica da produção de compostos químicos a partir da biomassa vem sendo buscada por meio da integração de processos, a fim de torná-los eficientes e de baixo custo. Outro fator importante na produção de compostos renováveis é o aproveitamento de infraestruturas já existente, de modo a diminuir custos (DE JONG et al., 2012).

Considerando que a biomassa contém grande quantidade de água, percebe-se que o conteúdo real de energia é baixo se comparado a combustíveis fósseis. O conteúdo de energia da biomassa sólida é de 2-20 MJ kg⁻¹, do carvão sólido de 15-30 MJ kg⁻¹, do petróleo líquido de 42 MJ kg⁻¹, e do gás natural de 50 MJ kg⁻¹ (LEE et al., 2012). Portanto, o fracionamento dos componentes da biomassa para a produção de biocombustíveis associada à coprodução de compostos químicos e materiais é

Tabela 1. Compostos químicos obtidos através de processos bioquímicos utilizando diferentes biomassas. Para o caso onde os substratos são açúcares do tipo pentoses e hexoses, deve-se considerar a possibilidade de obtê-los da biomassa lignocelulósica residual.

Composto	Substrato	Tipo de processo	Empresa que utiliza o processo
Ácido acético	Lignocelulose	Processo microbiano utilizando <i>Lactobacillus casei</i> e <i>Clostridium thermoaceticum</i>	ZeaChem
Ácido <i>cis,cis</i> -mucônico	Glicose, alcanos	Processo microbiano	Verdezyne, Rennovia, BioAmber, Genomatica
Ácido levulínico	Glicose ou xilose	Processo microbiano e enzimático	Maine BioProducts, Avantium, Segetis, Circa Group
Ácido láctico	Glicose, sacarose ou lactose	Processo microbiano utilizando <i>Lactobacillus</i> , <i>Sporolactobacillus</i> , <i>Enterococcus</i> , <i>Lactococcus</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Streptococcus</i> , <i>Pediococcus</i> , ou <i>Leuconostoc</i>	Purac, NatureWorks, Galactic, Henan Jindan, BBKA
Ácido itacônico	Vários açúcares	Processo microbiano utilizando <i>Aspergillus terreus</i> e <i>Aspergillus itaconicus</i>	Qingdao Kehai Biochemistry, Itraconix

Continuação da Tabela 1.

Composto	Substrato	Tipo de processo	Empresa que utiliza o processo
Ácido succínico	Vários açúcares	Fermentação usando <i>Actinobacillus succinogenes</i> e <i>Mannheimia succiniciproducens</i>	BioAmber, Myriant, BASF/Purac, Reverdia (DSM/Roquette), PTT Chem/Mitsubishi CC
Ácido 3-hidroxi-propiónico	Vários açúcares ou glicerol	Fermentação aeróbica usando microrganismos modificados	Cargill, Perstorp, OPXBio, DOW, Arkema
<i>n</i> -Butanol	Vários açúcares	Fermentação aeróbica usando microrganismos modificados, como <i>Clostridium butylicum</i>	Cathay Industrial Biotech, Butamax, Butalco, Cobalt/Rhodia
<i>iso</i> -Butanol	Vários açúcares	Fermentação ABE	Butamax, Gevo
Caprolactana	Lisina	Processo microbiano	DSM
Etanol	Sacarose, celulose, amido	Processo microbiano utilizando microrganismos como a levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	See Agae, Zechem, várias usinas
Etileno glicol	Glicose ou etanol	Processo microbiano	India Glycols, Greencol Taiwan
Isoprene/farneseno	Vários açúcares	Processo microbiano	Goodyear/Genencor, GlycosBio, Amyris/Paraiso Bioenergia

Continuação da Tabela 1.

Composto	Substrato	Tipo de processo	Empresa que utiliza o processo
Metano	Biomassa, esgoto, estrume, resíduos urbanos	Digestão anaeróbica	Muitas companhias
Metanol	Pectina	Cultivo de <i>Clostridium butyricum</i>	Methanol BioMCN, Chemrec
<i>n</i> -Propanol	Glicose	Processo fermentativo com o uso de <i>Clostridium fallax</i> (reação posterior, conversão a propileno)	Braskem
PHA (Polihidroxialcanoatos)	Hemicelulose, ácidos graxos, aromáticos	Processo microbiano	Metabolix, Meridian Plastics, Tianjin Green Bioscience
Sorbitol	Glicose	Fermentação aeróbica ou biotransformação	Roquette, ADM
Xilitol	Xilose	Fermentação aeróbica ou anaeróbica ou conversão enzimática de material lignocelulósico	Danisco/Lenzing, Xylitol Canada

importante para favorecer economicamente o aproveitamento deste tipo de matéria-prima (DE JONG et al., 2012).

O conceito de biorrefinarias, unidades de processamento que recebem biomassa e fabricam um ou mais produtos químicos e/ou combustíveis através de processos físicos/químicos/biológicos, traduz uma importante estratégia para viabilizar o uso da biomassa na indústria química (PHAM; EL-HALWAGI, 2012). Dessa maneira, pode haver a produção de grande volume de um determinado composto com baixo valor agregado (por exemplo, biocombustíveis) e pequenos volumes de compostos com alto valor agregado (TURNER et al., 2007).

Atualmente, muitas empresas biotecnológicas estão buscando o desenvolvimento de processos visando à produção de bloco-construtores, ou seja, moléculas precursoras para a síntese de vários produtos. Um exemplo simples disto é a produção de etanol, o qual pode ser desidratado e convertido a etileno e sequencialmente utilizado para a produção de diferentes polietilenos (DE JONG et al., 2012; TURNER et al., 2007).

A produção desses bloco-construtores e/ou produtos finais pode ser realizada utilizando diferentes matérias-primas, como pode ser observado na Figura 1.

O esquema apresentado na Figura 1 destaca os quatro tipos de biomassa utilizados atualmente para a produção de produtos químicos e biocombustíveis.

Os biocombustíveis etanol e biodiesel, e os produtos químicos ácido lático e 1,3-propanodiol são produzidos na atualidade utilizando-se amido, sacarose e óleos vegetais como matérias-primas (SHELDON, 2011). A escolha da matéria-prima

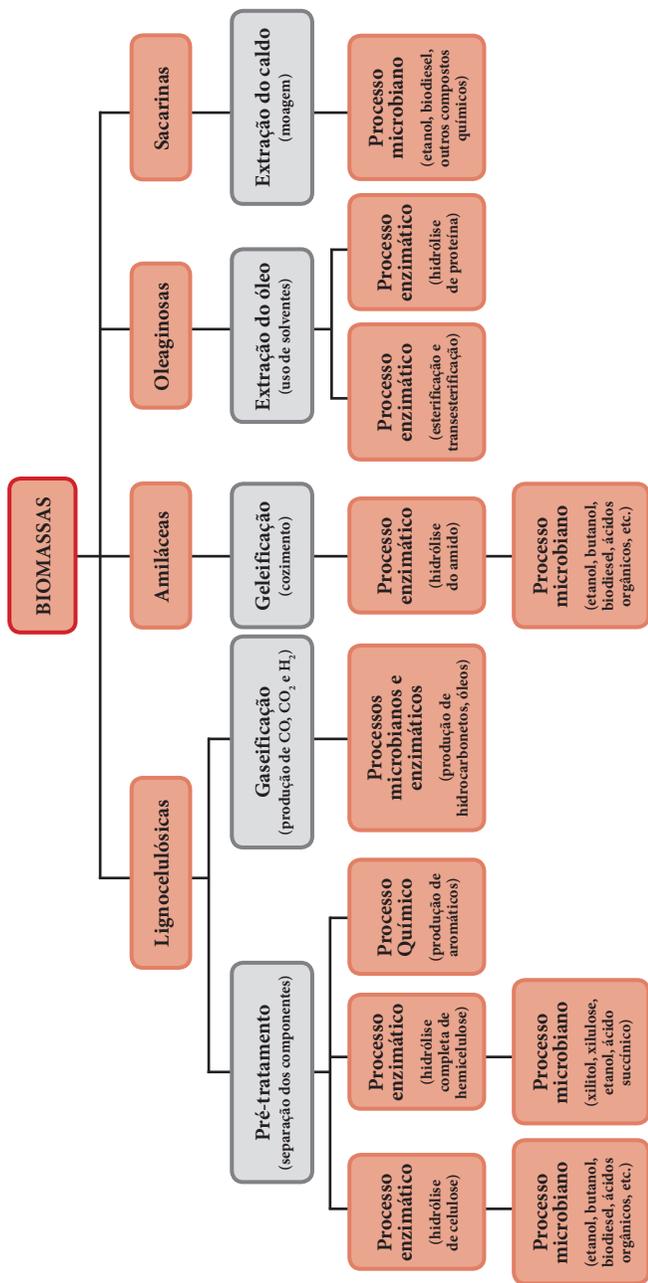


Figura 1. Esquema dos principais processos de transformação de biomassa, destacando as etapas bioquímicas. A separação dos produtos (*dowstream*) pode ser realizada por destilação, adsorção, precipitação, separação de fases, extração com solventes ou outros.

a ser utilizada depende, entre outros fatores, da disponibilidade e dos preços de mercado. Portanto, em diferentes regiões do planeta diferentes tipos de biomassa são utilizados; como exemplo, tem-se o milho, trigo, cana-de-açúcar, colza, algodão, sorgo, mandioca, resíduos lignocelulósicos, etc. (TURNER et al., 2007).

A transformação bioquímica da biomassa em produtos de interesse exige etapas intermediárias de pré-tratamento (quadros de cor cinza na Figura 1), como extração com peróxidos, ácidos, solvente orgânico, explosão a vapor, ultrassom, micro-ondas, entre outros (PENG et al., 2012). Esses pré-tratamentos têm como objetivo o fracionamento dos componentes da biomassa, além de torná-los mais acessíveis à ação de enzimas ou de microrganismos. Conhecer o tipo e a quantidade de cada um dos componentes da biomassa é importante, quando sua utilização em uma biorrefinaria é desejada. O conhecimento das características definirá a melhor estratégia para fracionamento destes componentes.

O grau de pureza de cada componente, após o fracionamento da biomassa, é um fator importante para a etapa de conversão bioquímica em outros compostos, pois a presença de moléculas diferentes dos substratos pode causar a inibição dos biocatalisadores. A severidade de pré-tratamentos, exigida para separar eficientemente os componentes interligados, via ligações covalente e não covalente, geralmente causam degradação de substratos e formação de inibidores (PENG et al., 2012).

Após as etapas de separação ou conversão dos componentes da biomassa em intermediários de reações, diferentes processos fermentativos ou enzimáticos podem ser utilizados para a obtenção de diferentes produtos. Esses processos, no

contexto da química verde, apresentam muitos benefícios, pois as reações são desenvolvidas sob condições brandas de pH, temperatura e pressão, utilizando solventes compatíveis com a água (SHELDON, 2011).

Conversão de matérias-primas lignocelulósicas

A transformação de biomassa lignocelulósica em outros compostos químicos é um dos processos mais complexos, visto que os componentes desta matéria-prima interagem fortemente, tornando este material extremamente resistente à desconstrução (BROWN, 2007).

Para acelerar a desconstrução enzimática de biomassas, é necessário um prévio “afrouxamento” da estrutura lignocelulósica; isto pode ocorrer pelo uso de ácidos ou álcalis, explosão a vapor, etc.. Apesar de haver na natureza todas as enzimas para a desconstrução completa da biomassa, este processo é muito complexo e lento. Portanto, a viabilidade na aplicação de enzimas para desconstrução de biomassas deve utilizar processos químicos associados (VAZ JÚNIOR, 2012; CENTI et al., 2011; SHELDON, 2011).

O pré-tratamento de materiais lignocelulósicos deve ser severo o suficiente para afrouxar a estrutura do material. Entretanto, o excesso de severidade pode causar a degradação química dos componentes, levando à formação de inibidores e reduzindo o desempenho dos catalisadores utilizados nas etapas posteriores do processo.

Uma estratégia para a remoção de componentes indesejados, como ácido sulfúrico, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural, formados durante o pré-tratamento, é o uso

de membranas, as quais permitem a extração de interferentes, melhorando a eficiência dos bioprocessos (GRZENIA et al., 2012).

O uso combinado de processos químicos e bioquímicos favorece a produção de compostos químicos a partir da biomassa. Etapas em que o uso de microrganismos não é vantajoso, por exemplo, na produção de hidrogênio por microalgas, onde há necessidade de grande volume de reator e baixo rendimento, o uso de catalisadores químicos pode ser mais indicado (WESTERMANN et al., 2007).

Para o aproveitamento de um dos principais componentes da biomassa, a lignina, como fonte renovável para a produção de compostos aromáticos, a despolimerização química tem sido investigada. Entretanto, este processo ainda deve ser aperfeiçoado para viabilizar aplicações industriais.

O uso combinado de catalisadores inorgânicos e bioquímicos em processos de uma etapa tem sido sugerido. Entretanto, para isto, os catalisadores bioquímicos (enzimas) devem ser estabilizados para suportar condições drásticas de temperatura e pressão, as quais podem ser exigidas para uso de catalisadores inorgânicos (GASSER et al., 2012); visto que, geralmente, os processos bioquímicos ocorrem a baixas temperaturas e são mais lentos quando comparados a processos termoquímicos (CHERUBINI, 2010).

Processos para o aproveitamento de celulose envolvem etapas de pré-tratamento (remoção de lignina e hemicelulose), seguidas de hidrólise enzimática para liberação de glicose. A glicose é utilizada por muitos microrganismos para a produção de biocombustíveis (etanol, butanol e biodiesel) ou outros compostos químicos.

Outro componente importante de materiais lignocelulósicos é a hemicelulose, polímero a partir do qual é obtida a xilose, um precursor para a síntese de xilitol. Apesar de que xilose e a arabinose possam ser obtidos da biomassa lignocelulósica, o custo de obtenção destes compostos com alta pureza ainda é elevado (DE JONG et al., 2012).

Conversão de matérias-primas oleaginosas

Várias culturas ricas em ácidos graxos como soja, palma de óleo (dendê), girassol, canola, pinhão-mansão, entre outras e algas oleaginosas, têm sido aproveitadas para produção de biodiesel e outros compostos químicos (POSADA et al., 2012; DELLOMONACO et al., 2010).

Óleos, gorduras e seus derivados têm sido usados há muito tempo na indústria química. Comparados a outros constituintes das plantas tais como carboidratos, proteínas e lignina, derivados de ácido graxo são mais facilmente manuseados na indústria, devido a sua natureza líquida e seu baixo conteúdo de oxigênio (DE JONG et al., 2012).

Diferentes rotas bioquímicas têm sido propostas para a conversão de oleaginosas. Por exemplo, foi desenvolvido um processo metabólico respiro-fermentativo em *Escherichia coli* geneticamente modificada, que permite uma eficiente síntese de combustíveis e produtos químicos a partir de ácidos graxos. A síntese de compostos como etanol, butanol, acetato, acetona, isopropanol, succinato e propionato mostrou-se viável por meio desse sistema biológico (DELLOMONACO et al., 2010).

Atualmente, microalgas naturais ou geneticamente modificadas vêm se destacando no campo de produção de óleos

e, além disso, vêm ganhando espaço na produção de combustíveis e produtos químicos renováveis. Esses microrganismos aproveitam energia de forma mais eficiente que as plantas, devido à sua simples estrutura celular, não competem por terra, podem utilizar água do mar para o crescimento, podem ser cultivadas em fotobiorreatores fechados e apresentam tolerância a compostos tóxicos - podendo ser usadas para biorremediação (RUPPRECHT, 2009).

Microalgas, as quais são consideradas matérias-primas para combustíveis de terceira geração, podem produzir lipídeos, proteínas e carboidratos em grandes quantidades, permitindo a produção de biodiesel, bioetanol, bio-óleo, biohidrogênio e biometano por métodos termoquímicos e bioquímicos (DEMIRBAS, 2011). Porém, dificuldades principalmente na etapa de separação têm sido o gargalo técnico-econômico para viabilizar o uso comercial.

Conversão de matérias-primas sacarídeas e amiláceas

Esses dois tipos de biomassa são as matérias-primas de maior uso nos bioprocessos, pois envolvem etapas de fermentação para cada uma delas, etapas estas plenamente dominadas pela indústria.

Exemplos de matérias-primas sacarídeas são a cana-de-açúcar e o sorgo sacarino, que disponibilizam a sacarose para a metabolização por parte do microrganismo; a sacarose é um dissacarídeo que tem a glicose como constituinte, além da frutose, que pode ser facilmente fermentada com o uso de levedura, como a *Saccharomyces cerevisiae* - é o processo usual para a produção do etanol.

As matérias-primas amiláceas, como o milho, o trigo e a batata, entre outras, possuem o amido como o componente a ser utilizado. O amido é um polímero cujo monômero é a glicose e para utilizá-lo é necessária a adição de uma enzima (amilase) para catalisar a hidrólise, de modo a liberar a glicose, que pode ser fermentado como descrito para as matérias-primas sacarídeas. Assim, o etanol também pode ser obtido a partir das amiláceas.

O etanol é o composto químico de maior interesse para a química verde, pois ele pode ser utilizado como bloco-constitutor na *alcoólquímica*, para a obtenção de extensa árvore de produtos e subprodutos.

Avanços no desenvolvimento de processos bioquímicos

Processos microbianos

A viabilidade técnica para o aproveitamento dos diferentes tipos de biomassa já foi demonstrada em muitos casos. Entretanto, o grande desafio atualmente é viabilizar economicamente a produção dos biocombustíveis e produtos químicos a partir desse tipo de matéria-prima. Para isto, muitos pesquisadores têm buscado o desenvolvimento de processos de produção sob medida.

Um exemplo deste avanço é a utilização de engenharia metabólica para produzir diesel da celulose com determinadas propriedades físico-químicas de interesse, por meio de processos fermentativos utilizando leveduras e bactérias, ou diretamente de algas fotossintéticas modificadas (SHELDON, 2011).

Quando se utiliza células microbianas em crescimento em processo fermentativo, quantidades substanciais de biomassa residual podem ser geradas. Normalmente, ela é direcionada para alimentação animal, ou como fonte de energia para o processo, vindo daí oportunidades de desenvolvimento de novos produtos. As desvantagens do uso de processos fermentativos são:

- Necessidade de uso de suplemento nutricional adicional durante a fermentação (KOUTINAS et al., 2007);
- A baixa eficiência em muitos processos fermentativos, devido ao uso de parte dos substratos para manutenção e crescimento celular, além da formação de outros produtos que não os de interesse.

Estratégias para superar tais limitações envolvem: realizar, primeiramente, uma etapa de crescimento celular e, em seguida realizar a reação de interesse ou o uso de enzimas isoladas (GHATAK, 2011).

Os organismos geneticamente modificados (OGM), como bactérias e leveduras, vêm despertando a atenção devido à possibilidade de aliar o alto potencial de produção de compostos químicos de diferentes estruturas em uma única fermentação, de modo otimizado e programado. Exemplos de microrganismos que vêm sendo modificados para aumentar a tolerância a compostos tóxicos, metabolizar diferentes fontes de carbono (C5 e C6), melhorar a pureza e o rendimento dos produtos são: *Escherichia coli*, *Bacillus* sp., bactéria ácido láctica, *Corynebacterium glutamicum* e *Saccharomyces cerevisiae* (HASUNUMA et al., 2012).

A modificação de micróbios que já são utilizados industrialmente, por meio de ferramentas de genética ou de engenharia metabólica, tem ocorrido nos últimos anos. Como exemplo, as cianobactérias utilizadas para a produção de aminoácidos vêm sendo modificadas para metabolizar substratos de cinco carbonos, como arabinose e xilose, tendo a vantagem de suportar elevadas concentrações de inibidores como furfural, hidroximetilfurfural e ácidos orgânicos. A síntese de outros compostos químicos utilizando esses microrganismos também é alvo de interesse (GOPI-NATH et al., 2012).

Um dos principais problemas em processos bioquímicos é a inibição metabólica. Por exemplo, o processo bioquímico de produção de ácido succínico é inibido pelo próprio produto, e isto limita o rendimento. Para solucionar este problema, a remoção contínua do produto foi sugerida, e esta pode ser realizada por meio de precipitação, eletrodialise e extração reativa (LYKO et al., 2009).

Processos enzimáticos

Enzimas são biocatalisadores envolvidos em processos biológicos. Permitem menor consumo de energia e maior rendimento no aproveitamento dos substratos. Podem catalisar, de forma branda e seletiva, rotas de síntese com qualidade e estabilidade do produto, quando comparadas a processos utilizando catalisadores químicos. As enzimas são de especial interesse para a química verde devido à sua baixa toxicidade ambiental, aliada à alta seletividade por sítios ativos, o que proporciona grande aumento na velocidade de reação.

As conversões, ou biotransformações, podem ser realizadas utilizando enzimas isoladas ou células inteiras. As vantagens de se usar enzimas isoladas são: enzimas podem ser purificadas, o que evita reações paralelas (como ação de proteases), além de poderem ser quimicamente estabilizadas. O uso de células inteiras tem como principal vantagem não ser necessário o uso de etapas de purificação de enzimas. Entretanto, no caso de células mortas, a estrutura celular pode agir como um suporte de imobilização (SHELDON, 2011).

Muitos bioprocessos exigem enzimas operacionalmente estáveis em altas temperaturas, pois isto facilita a mistura, melhora a solubilidade dos substratos, aumenta a velocidade de transferência de massa e reduz o risco de contaminação (TURNER et al., 2007).

Os principais problemas relacionados à aplicação de enzimas em processos industriais são: pouca estabilidade, não são facilmente recicladas e operam com eficiência numa faixa limitada de temperatura. Tais limitações podem ser superadas por meio da imobilização das enzimas (GASSER et al., 2012).

Enzimas termoestáveis geralmente são capazes de atuar em condições exigidas para o processo. Uma enzima termoestável apresenta elevado tempo de meia vida, mesmo em temperaturas superiores a 50°C. Outra vantagem é que podem ser armazenadas à temperatura ambiente por um tempo prolongado, tendo maior tolerância a solventes orgânicos, e reduzidos risco de contaminação e perda de atividade durante o uso (TURNER et al., 2007).

As enzimas podem catalisar uma ampla faixa de reações, por exemplo, oxidações, reduções, formação de ligações carbono-carbono, hidrólises, as quais são de especial interesse

para a obtenção de bloco-construtores derivados da biomassa. Exemplos de ação de enzimas são (TURNER et al., 2007):

- Monoxigenase: hidroxilação e oxidação;
- Álcool desidrogenase: redução estereoseletiva de compostos carbonílicos para produção de álcool quiral;
- Lipases ou oxidoredutases: síntese de epóxidos;
- Liases: formação de ligações C-C;
- Hidrolases e transferases: síntese de glicosídeos;

Enzimas com aplicações industriais bem estabelecidas são as proteases, as lipases e as glicosil-hidrolases.

Como exemplo de estudo de caso, três enzimas são necessárias para a conversão de xilana a xilitol: xilanase, xilosidase e xilose redutase. Entretanto, a conversão de xilose a xilitol depende do uso de co-fatores, como NADPH, para reduzir o custo do processo; o uso de enzima que recicle o co-fator ou o uso de célula inteira é necessário. Algumas leveduras são capazes de produzir xilitol; entretanto, reações indesejadas como a produção de xilulose é observada (TURNER et al., 2007).

Um tema interessante de pesquisa atualmente é o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais. A ideia consiste em reunir numa mesma estrutura, ou partícula catalítica, distintos sítios ativos, melhorando a velocidade e o rendimento do produto desejado. Catalisadores enzimáticos e inorgânicos podem ser combinados neste sistema, já que catalisadores robustos e facilmente regenerados devem ser desenvolvidos para viabilizar sua aplicação em meios complexos, contendo

muitas impurezas (GALLEZOT, 2012), o que é característico dos componentes da biomassa.

Aproveitamento de componentes minoritários da biomassa

Além de componentes como, lignina, celulose, hemicelulose e óleos, outras moléculas como as proteínas podem ser aproveitadas. O teor de proteínas pode variar consideravelmente em função da fonte. Considerando o enorme volume de biomassa a ser processado, mesmo os materiais que apresentam baixo percentual de proteínas podem se tornar interessantes no aproveitamento da biomassa.

A aplicação de proteínas vem sendo estudada também para a produção de biocombustíveis e produtos químicos. Um importante produto comercializado hoje, a glutatona, que é um tripeptídeo, é utilizado na indústria farmacêutica, de alimentos e cosméticos, podendo ter a produção potencializada pela adição de aminoácidos aos meios de cultivo. A expressão de proteases na superfície celular de *S. cerevisiae* favorece o uso direto de proteínas para liberação dos aminoácidos e aumento da produção de glutatona.

Uma alternativa para uso da fração proteica da biomassa é promover a deaminação microbiana de hidrolisados proteicos, levando à produção de álcoois C4 e C5 (HUO et al., 2011).

A produção de aminoácidos e a conversão destes tem se tornado cada vez mais interessante, pois compostos químicos nitrogenados provenientes de aminoácidos da biomassa podem ser produzidos de forma econômica e ambientalmente mais favorável, quando em comparação aos mesmos compostos obtidos a partir de hidrocarbonetos de petróleo.

Aminoácidos como os ácidos aspártico e glutâmico, lisina e fenilalanina, têm se destacado na obtenção de produtos químicos renováveis. Exemplos de aplicações desses aminoácidos são a conversão de lisina a caprolactana e a de penilalanina a estireno (SHELDON, 2011).

O aproveitamento de proteínas da biomassa pode ser realizado usando um pré-tratamento adequado, como o AFEX (*ammonia fiber expansion*), que utiliza amônia e liberação explosiva de pressão para a expansão das fibras. As proteínas são aplicadas principalmente como ração animal, e a hidrólise delas pode gerar alimentos com maior valor nutricional para alimentação de peixes (BALS et al., 2007).

Referências bibliográficas

ALMEIDA, J.R.M. Melhoramento genético de microrganismos para aplicações em biorefinarias. **Agroenergia em Revista**, Brasília/DF, Ano III, n^o 4, p. 17 – 19, 2012.

ARZEDA CORPORATION. **Technology**. Disponível em: <www.arzeda.com>. Acesso em: jan. 2013.

BALS, B.; TEACHWORTH, L.; DALE, B.; BALAN, V. Extraction of proteins from switchgrass using aqueous ammonia within an integrated biorefinery. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Cham, v. 143, p. 187–198, 2007.

BROWN, R.C. Hybrid thermochemical/biological processing. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Cham, v. 136–140, p. 947-956, 2007.

- CARVALHO, W.; SILVA, D.D.V.; CANILHA, L.; MANCIELHA, I.M. Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa - parte I: ácidos orgânicos. **Revista Analytica**, São Paulo/SP, n. 18, p. 70 -76, 2005.
- CENTI, G.; LANZAFAME, P.; PERATHONER, S. Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 167, p. 14–30, 2011.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 51, p. 1412–1421, 2010.
- DELLOMONACO, C.; RIVERA, C.; CAMPBELL, P.; GONZALEZ, R. Engineered respiro-fermentative metabolism for the production of biofuels and biochemicals from fatty acid-rich feedstocks. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 76, p. 5067–5078, 2010.
- DEMIRBAS, A. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 50, p. 2782–2801, 2009.
- GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 41, p. 1538–1558, 2012.
- GASSER, C.A.; HOMMES, G.; SCHÄFFER, A.; CORVINI,

- P.F.-X. Multi-catalysis reactions: new prospects and challenges of biotechnology to valorize lignin. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Cham, v. 95, p. 1115–1134, 2012.
- GHATAK, H.R. Biorefineries from the perspective of sustainability: feedstocks, products, and processes. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 15, p. 4042–4052, 2011.
- GOPINATH, V.; MURALI, A.; DHAR, K.S.; NAMPOOTHIRI, K.M. *Corynebacterium glutamicum* as a potent biocatalyst for the bioconversion of pentose sugars to value-added products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Cham, v. 93, p. 95–106, 2012.
- GRZENIA, D.L.; SCHELL, D.J.; WICKRAMASINGHE, S.R. Membrane extraction for detoxification of biomass hydrolysates. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 111, p. 248–254, 2012.
- HATTI-KAUL, R.; TORNVALL, U.; GUSTAFSSON, L.; BORJESSON, P. Industrial biotechnology for the production of bio-based chemicals – a cradle-to-grave perspective. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 25, p. 119–124, 2007.
- HASUNUMA, T.; OKAZAKI, F.; OKAI, N.; HARA, K.Y.; ISHII, J.; KONDO, A. A review of enzymes and microbes for lignocellulosic biorefinery and the possibility of their

application to consolidated bioprocessing technology. **Bioresource Technology**, Amsterdam, *no prelo*, 2012.

HUO, Y.-X.; CHO, K.M.; RIVERA, J.G.L.; MONTE, E.; SHEN, C.R.; YAN, Y.; LIAO, J.C. Conversion of proteins into biofuels by engineering nitrogen flux. **Nature Biotechnology**, Londres, v. 29, p. 346-351, 2011.

LEE, S.U.; JUNG, K.; PARK, G.W.; SEO, C.; HONG, Y.K.; HONG, W.H.; CHANG, H.N. Bioprocessing aspects of fuels and chemicals from biomass. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Cham, v. 29, p. 831-850, 2012.

DE JONG, E.; HIGSON, A.; WALSH, P.; WELLISCH, M. Product developments in the bio-based chemicals arena. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, Hoboken, v. 6, p. 606-624, 2012.

KOUTINAS, A. A.; ARIFEEN, N.; WANG, R.; WEBB, C. Cereal-based biorefinery development: integrated enzyme production for cereal flour hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, Hoboken, v. 97, p. 61-72, 2007.

LYKO, H.; DEERBERG, G.; WEIDNER, E. Coupled production in biorefineries —combined use of biomass as a source of energy, fuels and materials. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 142, p. 78-86, 2009.

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R.-C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, Amsterdam, v. 30, p. 879-903, 2012.

- PEREIRA, E.B. **Lipase livre e imobilizada em quitosana: caracterização e potencial de aplicação em reações de hidrólise e síntese**. 1999. 127 f. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR, 1999.
- PHAM, V.; EL-HALWAGI, M. Process synthesis and optimization of biorefinery configurations. **AIChE Journal**, Hoboken, v. 58, p. 1212-121, 2012.
- POSADA, J.A.; CARDONA, C.A.; GONZALEZ, R. Analysis of the production process of optically pure D-lactic acid from raw glycerol using engineered *Escherichia coli* strains. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Cham, v. 166, p. 680–699, 2012.
- RUPPRECHT, J. From systems biology to fuel — *Chlamydomonas reinhardtii* as a model for a systems biology approach to improve biohydrogen production. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 142, p. 10–20, 2009.
- SHELDON, R.A. Utilisation of biomass for sustainable fuels and chemicals: molecules, methods and metrics. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 167, p. 3–13, 2011.
- TURNER, P.; MAMO, G.; KARLSSON, E.N. Potential and utilization of thermophiles and thermostable enzymes in biorefining. **Microbial Cell Factories**, Londres, v. 6:9, p. 1-23, 2007.

VAZ JÚNIOR, S. **Estratégias para o uso de biomassa em química renovável**. Documentos 10/Embrapa Agroenergia, ISSN 2177-4439. Brasília/DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 38 p.

WESTERMANN, P.; ZRGENSEN, B.J.; LANGE, L.; AHRINGA, B.K.; CHRISTENSEN, C.H. Maximizing renewable hydrogen production from biomass in a bio/catalytic refinery. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 32, p. 4135 – 4141, 2007.



A Plataforma Termoquímica

José Dilcio Rocha

A principal característica dos processos termoquímicos de conversão de biomassa é o fato de usarem altas temperaturas para que ocorram as reações químicas. A faixa de temperatura é ampla e depende do tipo de processo a ser realizado, podendo variar de 200 a 1.200 °C.

Sob a denominação de processos termoquímicos de conversão de biomassa encontram-se várias tecnologias que conduzem a produtos primários e secundários diferentes, conforme esquematizado na Figura 1.

De todos os processos listados na Figura 1, a combustão é o único que acontece em presença de excesso de oxigênio. Geralmente, a combustão, também denominada queima direta, é a reação do combustível com oxigênio caracterizando, assim, uma típica reação de oxidação. Os produtos finais da combustão completa de um combustível orgânico, biocombustível ou fóssil, é dióxido de carbono ou gás carbônico (CO_2), vapor de água e energia. Essa energia liberada na queima é a energia útil usada nos processos industriais para aquecimento, resfriamento e transformação em eletricidade (BARRETO et al., 2008).

O oxigênio estequiométrico é a quantidade necessária para a queima completa de um determinado combustível. Nos

processos reais, quando se tem a conjunção de vários efeitos que dificultam as reações, relacionados com a mistura, superfície de contato, diluição, tamanho de partículas, etc., a quantidade de oxigênio é geralmente usado em excesso, ou seja, acima do número estequiométrico. Em caldeiras, equipamentos nos quais os combustíveis são queimados, existem entradas primárias, secundárias e até terciárias de ar atmosférico.

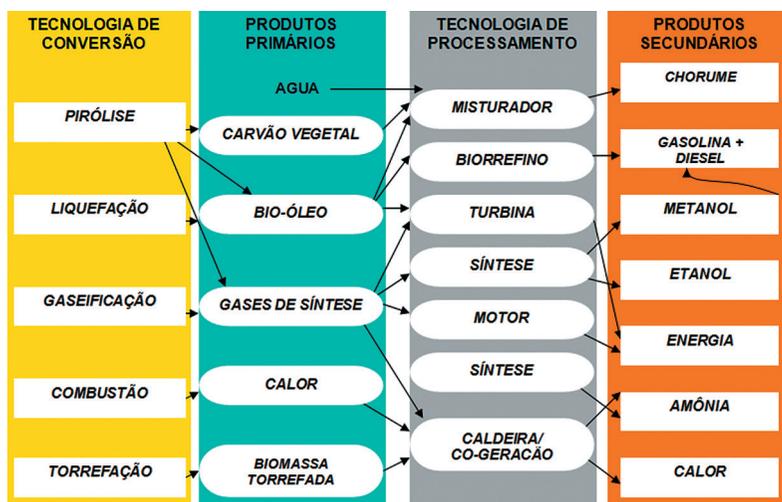


Figura 1. Processos termoquímicos de conversão de biomassa. Adaptado de Bridgwater (2008).

O ar atmosférico é uma mistura gasosa de aproximadamente 21% m/m de oxigênio e 77% m/m de nitrogênio, com traços de outros gases (cerca de 2% m/m). O uso de ar em excesso é necessário para garantir a combustão completa; o que causa, também, uma grande diluição do meio reacional

e grande quantidade de nitrogênio é introduzida no sistema, ou seja, no interior do reator (caldeira); isto influencia a eficiência, dimensionamento e outros aspectos da tecnologia. O nitrogênio é frequentemente descrito como um gás inerte na reação, porém, à altas temperaturas, ele pode reagir e formar compostos indesejáveis, como os óxidos nitrosos (genericamente denominados de NO_x). O nitrogênio orgânico dos combustíveis também pode ser oxidado a óxidos nitrosos, o que pode acontecer também com o enxofre (SO_x). Esses gases são poluentes e indesejáveis nas emissões atmosféricas, por influenciarem na formação de ozônio a baixas altitudes e na chuva ácida, respectivamente. Geralmente, a biomassa não é rica nesses dois elementos; porém, existem algumas exceções que tornam necessários o acompanhamento e controle das emissões gasosas.

Desta forma, com exceção da combustão, os demais processos termoquímicos de conversão de biomassa são todos realizados na ausência ou deficiência de oxigênio, lembrando que a ausência total desse gás é muito difícil de ser obtida na prática. Assim, a diferença entre os processos está na temperatura e na pressão de operação, tempo de residência, regime de operação, tamanho de partículas e uso de catalisador.

A pirólise rápida é assim denominada devido ao curto período de tempo que os reagentes ou matérias-primas levam para entrar, reagir, formar os produtos e sair do reator. Esse tempo é chamado *tempo de residência*. A pirólise rápida é também assim denominada para se diferenciar da pirólise lenta, conhecida mais comumente como carbonização. O tempo de residência na pirólise rápida é da ordem de segundos, ou seja, a biomassa leva de 2 a 3 segundos para se transformar em produtos. Na carbonização, o

mesmo ciclo pode durar alguns dias ou até semanas. Essa diferença tão grande é devido aos mecanismos de transferência de calor e massa, que na pirólise rápida é quase instantânea e na carbonização é muito demorada. A principal influência sobre o processo decorre do tamanho de partícula, pois as partículas submetidas à pirólise rápida devem ter cerca de no máximo um milímetro (1 mm) e no caso da carbonização as partículas são troncos de até um metro (1 m) de comprimento por vários centímetros de diâmetro. Essas são diferenças fundamentais entre a pirólise rápida e a carbonização; mas, além disso, os produtos também são bem distintos nos dois processos. A carbonização produz, principalmente, carvão vegetal; já a pirólise rápida tem como principal produto o bio-óleo. Entretanto, sempre ocorre formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos nesses processos, independente da tecnologia aplicada. Muitas vezes, alguns desses produtos não são recuperados ou aproveitados e simplesmente são desprezados. É o caso da produção de carvão vegetal em fornos de alvenaria no Brasil, que desperdiça, em forma de emissões atmosféricas, os produtos líquidos e gasosos da carbonização.

A torrefação, também denominada pirólise branda, por ser um tratamento térmico que acontece entre 250 e 280 °C, embora seja conhecido há muito tempo, tem recente interesse em processos que buscam preservar a maior parte da biomassa para a queima posterior e que necessitam de produtos com alto poder calorífico (RODRIGUES, 2009). A torrefação produz a biomassa torrada, que é um combustível sólido intermediário entre a biomassa *in natura* e o carvão vegetal. A biomassa torrada vai além da secagem da biomassa e início do processo da degradação térmica, interrompendo-se ainda na fase endotérmica da pirólise. Esse processo produz um

biocombustível de alta qualidade, alta densidade e melhores propriedades de queima. Torrar biomassa poderá vir a ser um processo popularizado no futuro.

A gaseificação é um processo atualmente muito usado e com várias tecnologias a ela associadas. A gaseificação de biomassa ainda demanda de desenvolvimento e inovação a serem feitos, até atingir de forma abrangente o mercado; no entanto, a gaseificação de combustíveis fósseis é largamente usada na indústria. Tanto o carvão mineral, como frações pesadas do petróleo, e até mesmo o gás natural, são todos gaseificados atualmente. Gaseificar significa transformar o combustível inicial em *gás de síntese* (USHIMA et al. 2009).

A gaseificação tem muitas aplicações, conforme veremos nas seções subsequentes: para fins térmicos, de geração elétrica, para síntese de combustíveis e matérias-primas similares aos produzidos pelo refino do petróleo, para a produção de hidrogênio, de alcoóis, etc.

A liquefação de biomassa já foi muito estudada, porém nunca teve uma aplicabilidade muito grande na indústria. Isso pelo fato de ser um processo geralmente em batelada e não contínuo e por usar reatores pouco convencionais. É um processo que acontece em meio líquido, em ambiente redutor sob altas temperaturas. Existem diversos exemplos desse processo e suas variações, sendo que atualmente não têm sido muito estudados e o interesse por eles é baixo.

A cogeração na indústria brasileira

A cogeração é de grande interesse na indústria brasileira, principalmente na agroindústria canavieira. Conforme

já foi explicado, a combustão ou queima direta é o processo como todo combustível é usado na geração de energia, seja ela térmica, elétrica ou motriz. Já que a energia não é gerada ou produzida em processos termoquímicos, o termo correto é *transformação*, mas o termo geração é amplamente usado e aceito, principalmente em engenharia. Por sua vez, a cogeração se refere à geração de mais de uma forma de energia de uma só vez. Existe, ainda, outro termo pouco usado: a trigerção que se refere à geração de três formas de energia: calor ou frio de processo (ambos formas de energia térmica) e a energia elétrica ou também a energia mecânica (ROSILLO-CALLE et al., 2005).

Uma termelétrica é uma planta industrial na qual entra o combustível e sai a eletricidade. Ela é constituída por turbinas a vapor e turbinas a gás, caldeiras, geradores, condensadores e trocadores de calor, bombas, pré-aquecedores, entre outros equipamentos e componentes. Os combustíveis podem ser os mais variados; a biomassa, que é o foco dessa publicação, será exaustivamente tratada, mas também pode ser o carvão mineral, o gás natural, o óleo combustível ou o diesel (ambos derivados do petróleo), ou mesmo o urânio, sendo que nesse caso não ocorre a combustão e sim a fissão nuclear. Esse último processo libera grande quantidade de calor capaz de alimentar as caldeiras, gerar vapor e acionar as turbinas, mas não será tratado aqui por não ser bioenergia.

No Brasil, o exemplo mais característico de cogeração industrial é a agroindústria da cana-de-açúcar; porém, a cogeração de energia também é feita nas indústrias de celulose, nas beneficiadoras de arroz e até mesmo em refinarias de petróleo. Em todas as usinas de cana-de-açúcar no país a queima de

bagaço movimenta as turbinas a vapor para gerar a energia elétrica demandada nas unidades fabris, fornecendo todo o calor de processo requerido para as operações que compõem o processo completo de produção de açúcar e etanol (GOL-DEMBERG et al., 2008). A cogeração é a geração simultânea de energia térmica (calor ou frio) e energia elétrica, sendo que essa última pode ser, inclusive, exportada para a rede de energia elétrica.

A eletricidade produzida pela queima do bagaço de cana é denominada muitas vezes de bioeletricidade. Em várias regiões brasileiras uma parte da eletricidade suprida pelas concessionárias locais tem origem nas usinas de cana e, portanto, trata-se de bioeletricidade. A interligação de uma usina de cana, ou outra indústria com potencial de geração excedente, depende da existência de subestações e de linhas de transmissão até à rede principal mais próxima. Essas subestações e as linhas de transmissão são caras e podem até mesmo inviabilizar o projeto, caso a localização da usina for muito distante da rede de transmissão e dos centros consumidores.

A tecnologia convencional de cogeração mais comum no Brasil é o ciclo a vapor ou ciclo Rankine. São usadas turbinas a vapor acionadas por vapor d'água produzido em caldeiras. Esse ciclo pode ter várias configurações a partir de geração de vapor de processo, o que seria uma aplicação térmica apenas. Existem muitas caldeiras operando nessa configuração. Todas as micro caldeiras de uso residencial para alimentar sistemas de calefação e água quente são bons exemplos dessa modalidade.

Existem muitos processos que demandam grandes quantidades de vapor e muitas vezes a indústria é abastecida por

eletricidade da rede, precisando apenas de uma caldeira para produzir o vapor necessário. Os exemplos dessa aplicação são as indústrias alimentícias, químicas, entre outras. Nos países de clima temperado são muito comuns as centrais de aquecimento e distribuição de água quente nos domicílios, chamadas de *district heating*, conforme mostrado na Figura 2.

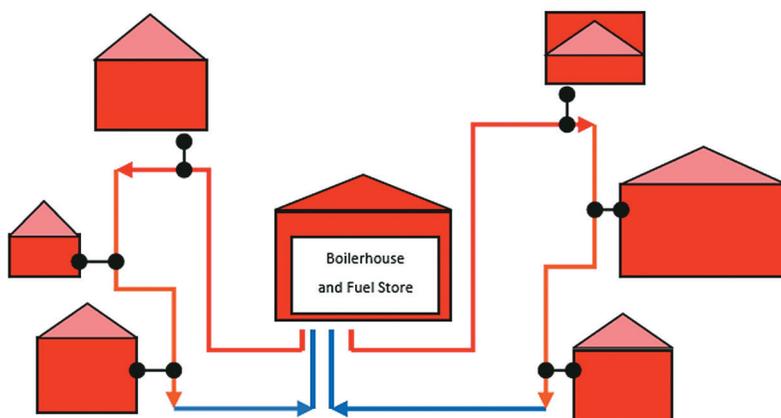


Figura 2. Esquema de *district heating* servindo seis unidades domiciliares. A corrente quente é representada pela linha vermelha e a corrente fria pela linha azul.

De modo oposto, existem indústrias que necessitam gerar apenas energia elétrica e não necessitam de calor de processo. Essa situação é a mais comum no mundo.

O ciclo Rankine é também conhecido como ciclo vapor com condensação. Todo vapor é condensado na saída da turbina e retorna à caldeira depois de passar pelo desaerador para eliminar os gases absorvidos pelo vapor durante o processo. Em todos os ciclos a vapor a água deve ser tratada para evitar

incrustações nos equipamentos e diminuir sua vida útil e os custos de manutenção.

Já a cogeração, que integra ambas as configurações acima descritas, têm duas variações: o ciclo a vapor com condensação e extração, ou em contra-pressão. A configuração do ciclo a vapor em contra-pressão é para situações nas quais a demanda por vapor de processo é alta na planta industrial, ao passo que a configuração condensação com extração é para pequenas demandas de energia térmica.

Todas essas modalidades usam as turbinas a vapor; porém, elas não são os únicos tipos de turbinas usadas nos ciclos de cogeração. Outros equipamentos como turbinas a gás, motores de combustão interna, motores *stirling*, etc., também podem ser usados (LAVACA et al., 2009).

O ciclo Brayton é essencialmente baseado em turbinas a gás. Essa opção é geralmente usada para a geração ou cogeração com gás natural, um combustível fóssil, ou em uma configuração ainda não comercial, que é a gaseificação de biomassa. Essa possibilidade será vista na seção sobre gaseificação de biomassa. O ciclo Brayton também pode ser operado aproveitando-se os gases de exaustão da turbina a gás em uma caldeira com turbinas a vapor, ou seja, ciclo Rankine, assim a configuração toda se torna um ciclo combinado. Os gases de exaustão da turbina a gás saem com temperaturas elevadas entre 450 e 550 °C.

Os combustíveis usados são os mais variados. Além do bagaço de cana, existem termelétricas queimando casca de arroz, resíduos florestais e já se tem aquelas que queimam capim elefante. A maioria dessas plantas, exceto aquelas com bagaço de cana, devido à falta de demanda por calor de processos, não cogeram, apenas geram eletricidade.

Mesmo sendo as tecnologias de cogeração bem conhecidas, dominadas e praticadas industrialmente, ainda há espaço para muitas inovações. Novas condições operacionais, como aumento de pressão e temperatura, aumentam os rendimentos e têm interesse mercadológico. Essas novas aplicações demandam novos equipamentos e novos materiais e isso geralmente encarece os investimentos e necessitam de linhas especiais de financiamento.

O processo de pirólise rápida da biomassa

A pirólise rápida pode ser vista como um processo precursor de BTL, biomassa para a produção de combustíveis líquidos (do inglês *biomass to liquids*). Assim como a gaseificação, a pirólise rápida também é um processo de conversão termoquímica de biomassa. Caracteriza-se pela degradação térmica do combustível sólido, na ausência de oxigênio, em um curto tempo de reação, da ordem de alguns poucos segundos (BRIDGWATER, 2008).

O bio-óleo é produzido por pirólise rápida de biomassa. Nesse processo é também produzido carvão vegetal particulado (pequenas partículas), gases pirolíticos e extrato ácido, uma fração aquosa (90% m/m de água) devido à umidade inicial da biomassa, que deve estar entre 10 e 15% m/m, e água formada nas reações de pirólise.

A pirólise rápida da biomassa deve ser entendida como a degradação térmica acelerada das partículas de biomassa seca. Para que esse processo aconteça, a biomassa deve ter pequeno tamanho de partícula, da ordem de 1 mm e deve ser previamente seca, com 10 a 15% m/m de umidade. Ela acontece à pressão

atmosférica, o que se constitui em uma grande vantagem operacional e de baixo custo de investimento, em temperaturas da ordem dos 500 °C. Existem limitações para o aumento de escala desse processo em todas as tecnologias já estudadas até hoje. Conforme já tratado, pirólise rápida não deve ser confundida com a queima ou combustão, mesmo usando um pouco de oxigênio; tanto a pirólise como a gaseificação trabalham com deficiência desse gás oxidativo, ou seja, esses processos usam o oxigênio apenas como etapa intermediária de processo, como fonte de calor, mas suas quantidades estão muito abaixo do valor estequiométrico demandado para a queima completa.

Diversas tecnologias já foram até o presente momento propostas para a pirólise de biomassa, sendo que a mais aceita, praticada e viável em larga escala, é o leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante. Além desta, já foram testadas as tecnologias de reator ablativo, pirólise a vácuo, reator de cone rotativo e reator de leito de arraste.

A pirólise da biomassa para a obtenção de bio-óleo pode ser vista como uma etapa de transformação da biomassa sólida, de baixa densidade, em um combustível intermediário no estado líquido.

Existe muita discussão e controvérsias em torno da escalabilidade de plantas de pirólise de biomassa. A empresa mais antiga neste segmento de negócio, a canadense Ensyn, produz bio-óleo desde 1989 em leito fluidizado circulante. Esse fabricante tem uma capacidade de produção anual de 19 milhões de litros de bio-óleo em uma planta de 40 toneladas por dia (1995), outra de 45 toneladas por dia (2002), ambas nos EUA, e outras duas no Canadá, de 80 e 160 toneladas por dia de biomassa. As plantas nos EUA funcionam comercialmente.

Já as do Canadá não existe informação segura sobre operação contínua.

Outra canadense, a Dynamotive, tem duas plantas no Canadá de 130 e 200 toneladas por dia para utilização de madeira residual da construção civil como matéria-prima; porém, não provaram sua viabilidade técnica, o que se dá por meio do acúmulo de horas de operação estável. Nessa empresa, a tecnologia usada é o leito fluidizado borbulhante.

No Brasil, os estudos chegaram até a escala de 200 kg h^{-1} , com plantas de 20 toneladas por dia já projetadas para serem construídas e testadas. A empresa Bioware tem trabalhado nessa perspectiva, com o desenvolvimento de leito fluidizado borbulhante. As grandes dificuldades tecnológicas envolvidas estão ligadas aos fenômenos de transferência de calor e massa no meio reacional, que não tem linearidade e tem muita influência da geometria do reator; problemas de homogeneidade reacional, excessiva demanda de energia quando a escala aumenta também devem ser considerados. Além do mais, a recuperação dos produtos é outro gargalo que deve ser resolvido de forma economicamente viável.

As tecnologias canadenses para limpeza dos gases usam, principalmente, precipitadores eletrostáticos. Porém, a tendência no Brasil é não usar estes equipamentos e sim soluções mais eficientes e mais baratas, como lavadores e recuperadores baseados no princípio Venturi. O mesmo se pode dizer em relação ao sistema de alimentação de biomassa. Usam-se fora do Brasil os caros sistemas pneumáticos, enquanto que aqui se opta por roscas transportadoras. A pirólise acontece em pressão atmosférica e temperaturas moderadas entre 450 e 500 °C. Essas condições operacionais são brandas e facilitam a construção e operação das plantas. No caso da pirólise

a vácuo, o reator é mantido à pressão reduzida. Outra variável importante é o tempo de residências que deve ser curto para que os vapores não sofram craqueamento intenso e não ocorra a gaseificação indesejada do bio-óleo, ainda na fase vapor, afetando negativamente o rendimento da fração líquida.

Admitindo-se que seja seguro alcançar uma taxa de alimentação de até duas toneladas por hora, o que significa cerca de 20 toneladas por dia, um cenário possível é produzir o bio-óleo de forma descentralizada e distribuída e concentrar toda a produção para ser processada em um grande gaseificador, usando oxigênio e altas pressões. Este poderia ser um arranjo vantajoso do ponto de vista da logística.

Dentro destas operações de pré-tratamento, o uso da energia (balanço de energia) e o consumo de água (balanço de massa) para a preparação das matérias-primas devem ser também considerados, buscando o uso racional e a eficiência energética dos processos indo de encontro aos princípios da química verde. Tal arranjo pode viabilizar a tecnologia de pirólise rápida de biomassa no Brasil, com a vantagem se ter grande disponibilidade de matérias-primas e custos competitivos.

Os produtos primários

O produto principal da pirólise rápida de biomassa é o bio-óleo. Mas, também, tem-se a produção de carvão vegetal na forma pulverizada, extrato ácido e gases.

A Figura 3 ilustra os produtos da pirólise da palha de cana-de-açúcar processada na planta de pirólise rápida com capacidade de 200 kg h⁻¹ de biomassa, denominada PPR-200. Esta tecnologia, baseada em leito fluidizado, foi desenvolvida

pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, em parceria com a empresa Bioware Tecnologia, incubada e graduada pela Incamp (Incubadora de Empresa de Base Tecnológica da Unicamp).

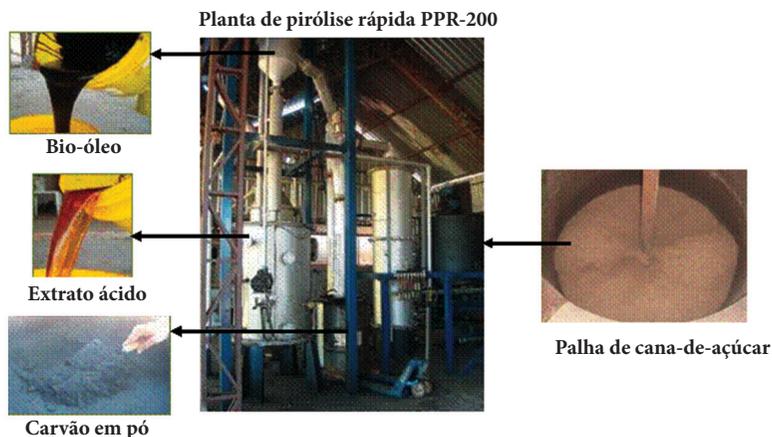


Figura 3. A planta demonstrativa, a matéria-prima e os produtos. Fonte: Bioware Tecnologia.

Os gases, outro produto da tecnologia, não são mostrados na Figura 3, porque são queimados e reaproveitados no próprio sistema produtivo. A pirólise rápida de biomassa visa maximizar os rendimentos de bio-óleo. Para isso é preciso garantir que a biomassa, usada como matéria-prima, esteja com partículas na faixa de tamanhos entre 1 e 4 mm e um teor de umidade de até 15% m/m.

Os rendimentos dos produtos da pirólise rápida em escala de laboratório, usando equipamentos de recuperação de bio-óleo altamente eficientes, podem chegar até 75 % m/m (Tabela 1). Esse rendimento considera a massa de líquido total

recuperado, tais como: água, ácidos, extrativos e o bio-óleo. Em unidades piloto de pirólise, usando ar como agente de fluidização, os rendimentos de bio-óleo (5-7% m/m de água), extrato ácido e carvão, são apresentados na Tabela 2. A base de cálculo utilizada corresponde à massa orgânica seca contida na biomassa, a qual alimenta o reator. A massa orgânica é calculada subtraindo-se a quantidade de água e cinzas presentes na biomassa, descontando-se, ainda, o percentual de biomassa que sofre combustão pelo oxigênio contido no ar de fluidização. O uso de ar no processo de pirólise garante operação auto-térmica do reator.

Tabela 1. Rendimentos dos produtos típicos, em base seca, obtidos por meio de diferentes processos de pirólise de madeira (BRIDGWATER, 2001).

Processo	Condições de processo	% m/m de líquido	% m/m de carvão	% m/m de gás
Pirólise rápida	Temperaturas moderadas (450-550 °C), curtos tempos de residência dos vapores (0,5-3 s) e biomassa com baixo tamanho de partículas.	75	12	13
Carbonização	Baixas temperaturas (400-450 °C), longos tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes. (pedaços de madeira)	30	35	35
Gaseificação	Alta temperatura (900°C) e alto tempo de residência dos vapores.	5	10	85

A pirólise rápida como uma etapa de pré-tratamento de biomassa

A pirólise rápida tem duas características altamente vantajosas: (1) seu principal produto é o bio-óleo (combustível líquido) e (2) viabilidade técnica e econômica em escala entre 1 e 2 toneladas por hora de alimentação de biomassa. O bio-óleo é a própria biomassa na sua forma líquida, o que lhe dá vantagens em termos de transporte, bombeamento, estocagem e manuseio, características que a biomassa sólida, com alto teor de umidade, não tem. Assim, o bio-óleo pode se beneficiar de toda a estrutura usada atualmente para os combustíveis líquidos. No que diz respeito à escalabilidade, as plantas de pirólise rápida têm se mostrado muito mais eficientes em pequena escala. Desta forma, pequenas plantas ou até mesmo plantas móveis, podem ir ao local de processamento bem perto da biomassa, evitando o transporte caro da biomassa por longas distâncias. O transporte da biomassa no estado líquido, ou seja, na forma de bio-óleo, é muito mais conveniente e factível a longas distâncias, devido à sua alta concentração energética e menor umidade. A viabilidade econômica de plantas de pequeno tamanho é um diferencial desta tecnologia que possibilita o uso descentralizado.

Aplicações potenciais dos produtos

Todos os produtos da pirólise rápida têm aplicações potencialmente importantes, seja como intermediários químicos em outros processos industriais, seja como produto final após o biorrefino ou diretamente, como combustível renovável,

conforme mostrado na Figura 4. Em todas as possibilidades de aplicações, o bio-óleo será sempre um substituto renovável para combustíveis ou matérias-primas tradicionalmente provenientes de fontes fósseis.

Estudos estão sendo realizados, considerando um cenário no qual o bio-óleo será utilizado como fonte para a produção de gás de síntese. O bio-óleo será obtido em planta de pirólise rápida em leito fluidizado em pequena escala e a partir de uma grande variedade de biomassa como resíduo das diversas culturas agrícolas, agroindustriais e agrofloretais. A mistura de toda a produção de bio-óleo será armazenada em uma planta de grande porte para ser gaseificada e produzir combustíveis sintéticos, fertilizantes e outros produtos, via síntese orgânica catalítica. Essa é a descrição de uma biorrefinaria baseada em gás de síntese (ROCHA, 1993; ROCHA, 1997). A estrutura dessa biorrefinaria deve ser em larga escala, já que as plantas de catálise são caras e apenas se justificam para grandes volumes de produção. O modelo proposto admite e justifica o uso da pirólise rápida em maior escala.

A principal vantagem de gaseificar o bio-óleo, ao invés de gaseificar a biomassa sólida, é que o sistema de gaseificação pode ser pressurizado facilmente e assim pode-se utilizar oxigênio puro. Este método produz gás de síntese de alta qualidade, uma vez que evita a sua diluição em nitrogênio do ar atmosférico e resulta em altas concentrações dos dois componentes do gás de síntese, o hidrogênio (H_2) e o monóxido de carbono (CO). Também a elevada pressão utilizada para a obtenção do gás de síntese auxilia na etapa seguinte de síntese catalítica, que necessita do gás de síntese a altas pressões, na faixa de 50 a 100 atm.

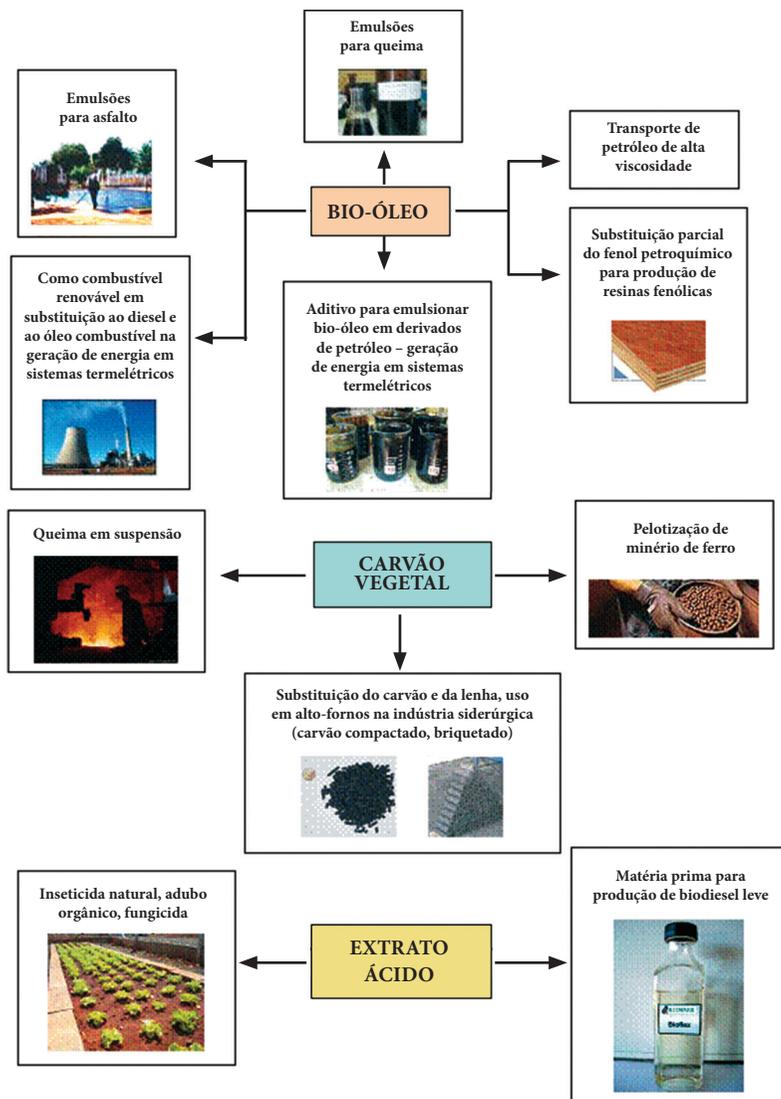


Figura 4. Produtos da pirólise rápida e suas aplicações potenciais.

Os gargalos das etapas de transformação

A biomassa para ser utilizada como matéria-prima no processo de pirólise rápida deve cumprir os requisitos de uniformidade de tamanho de partícula e de teor de umidade. O primeiro passo é cuidar da logística para o acondicionamento de biomassa polidispersa. O Brasil, um país eminentemente agrícola, produz anualmente, acima de 50 milhões de toneladas de resíduos agrícolas e agroindustriais (CORTEZ et al., 2008). No entanto, apenas uma parte é utilizada como fonte energética, pois esses resíduos apresentam características energéticas pobres (baixa densidade, baixo poder calorífico e alta umidade), causando altos custos durante o transporte, manuseio e armazenagem. Ou seja, a logística para o uso intensivo destes resíduos *in natura* pode ser extremamente cara.

O que é denominado de pré-tratamento da biomassa para a conversão termoquímica pode ser uma instalação industrial tão grande e cara quanto o processo principal. Pensar em todas as etapas de produção, por exemplo, de um biocombustível, é uma tarefa que pode variar profundamente dependendo do tipo de matéria-prima e do tipo de combustível que se pretende obter.

Toda a cadeia produtiva da biomassa apresenta diversas operações unitárias (coleta, transporte, condicionamento, processamento) que podem inviabilizar seu uso devido aos altos custos de produção. Assim, uma matéria-prima florestal terá necessariamente uma sequência de operações unitárias diferentes de matérias-primas de origem agrícola (palha e colmo de milho, colmo de mandioca, etc.), agroindustrial (bagaço de cana, tortas de filtro, licor negro, etc.), pecuária

(esterco, sebo, cama de frango, etc.), biomassa aquática (microalgas, aguapé) ou resíduos urbanos (podas de árvores, lodo de esgoto, resíduos sólidos). Além disso, os combustíveis de origem fóssil e os biocombustíveis existem nos três estados: sólido, líquido e gasoso. E, para cada um deles, essas operações variam bastante.

O estado sólido, sendo a forma mais freqüente na qual os biocombustíveis são encontrados, apresentam problemas relacionados com diversidade de forma e tamanho das partículas, umidade elevada e baixa densidade energética. O estado líquido, como é o caso dos óleos vegetais, sebo animal, alcoóis, biodiesel, bio-óleo, etc., é a forma mais prática dos biocombustíveis, facilitando seu manuseio e a logística (SERVIÇO NACIONAL DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2008). Os gases, como biogás, gás de aterro e gás de lodo de esgoto, além do gás de síntese, geralmente não podem ser transportados em largas distâncias e devem ser usados localmente.

A lógica da bioenergia é muito diferente da lógica da energia fóssil. A bioenergia está mais ligada ao conceito de geração, produção e consumo distribuídos e plantas de pequena e média escalas, enquanto para os combustíveis fósseis, ou mais amplamente para a energia não renovável, a geração e a produção é mais centralizada e em larga escala (BRASIL, 2006; BRAND, 2007; BLEY-JR. et al., 2009). As etapas de mineração (prospecção e exploração) dos combustíveis não renováveis são substituídas pela etapa agrícola na bioenergia. Os biocombustíveis são constituídos, em geral, por compostos oxigenados sem enxofre, e os fósseis são constituídos por hidrocarbonetos que possuem o enxofre como o principal

heteroátomo. A presença de oxigênio nos biocombustíveis reduz o seu poder calorífico; porém, lhes confere uma melhor qualidade de queima, por já terem oxigênio intramolecular, além de promover uma queima mais limpa do que a queima de hidrocarbonetos.

A carbonização para a produção de carvão vegetal

A carbonização é um processo termoquímico relevante no Brasil. Também denominada carvoejamento, é uma variação da pirólise descrita acima e mostrada na Tabela 1. Ela dura várias horas e por isso é um tipo de pirólise lenta. O objetivo principal desse processamento de biomassa é a produção de carvão vegetal. O Brasil é o único país que tem expressiva produção siderúrgica a carvão vegetal. Esse insumo é geralmente associado à devastação de florestas nativas, mas deve ser encarado como uma alternativa “verde” de produção de aço, que, mundialmente, é baseada no coque de carvão mineral. Para processos que usam carvão vegetal tem-se como produto o “aço verde”, com o carvão vegetal funcionando como agente redutor para o minério de ferro. As funções do carvão vegetal na siderurgia são de agente redutor e de fonte de energia do processo.

O uso da biomassa proveniente de matas nativas para a produção de carvão vegetal no Brasil tem explicações históricas e naturais. O país sempre teve grande cobertura florestal nativa. Para a expansão das atividades econômicas, sejam elas agropecuárias, de urbanização ou de ocupação estratégica de partes do território nacional, geralmente, é necessário derrubar matas. Assim, parte dessa biomassa foi usada na produção de carvão tanto para uso industrial, como para uso doméstico.

O setor siderúrgico a carvão vegetal tem como principais pontos fracos o baixo aproveitamento da matéria-prima, o uso de matéria-prima não renovável, a baixa utilização de tecnologias avançadas, e as questões sócio-econômicas ligadas às péssimas condições de trabalho. Esse quadro de profundo desequilíbrio em todos os aspectos deve ser mudado para um sistema de produção que dê sustentabilidade e o transforme profundamente. Os pontos fracos descritos acima atingem parte do setor; existe outra parte significativa com características opostas, sendo produtoras de florestas plantadas para produzir sua própria matéria-prima renovável e, dentro das melhores técnicas da silvicultura, utiliza tecnologias industriais de carbonização com mecanização dos fornos e instalação de sistemas para recuperação de voláteis - o que aumenta os rendimentos do processo - condições de trabalho adequadas e ações que permitem a conservação do meio ambiente, remuneração da mão-de-obra e rentabilidade do setor.

O principal aporte que o setor siderúrgico a carvão vegetal deverá dar ao país daqui para o futuro é o aumento de sua sustentabilidade. Este setor tem importância econômica e deverá abandonar o uso de florestas nativas, além de introduzir novas tecnologias e inovações na cadeia produtiva do carvão vegetal, o que permitirá recuperar e aproveitar os compostos voláteis, como hidrocarbonetos, geralmente eliminados pelos métodos tradicionais na forma de emissões atmosféricas.

Embora o aço-verde, aquele produzido com carvão vegetal ao invés de usar coque de carvão mineral, responda apenas por 30% da produção brasileira, o Brasil é o único país que utiliza este insumo em larga escala, tratando-se de uma aplicação que deve ser incrementada. Tal produto é um diferencial

que o país deve levar aos fóruns internacionais sobre mudanças climáticas. Para que isso se converta em benefícios para a sociedade, as deficiências descritas acima devem ser atacadas. O melhor caminho para acelerar a evolução do setor é através de parcerias público-privadas.

As mudanças do setor siderúrgico usuário de carvão vegetal deve passar por uma análise de sua cadeia produtiva, e depois de identificadas pontualmente as deficiências, deve-se tomar as ações. Pode parecer que a falta de tecnologias inovadoras seja fácil de explicar, mas não será tão fácil de agregar ao setor tradicional. Os baratos fornos de alvenaria, de fácil construção e transporte, ainda constituem a principal tecnologia usada há séculos pelo setor. Algumas variações deste modelo também são aplicadas e algumas grandes empresas usam tecnologias sofisticadas de produção.

Do ponto de vista tecnológico existe solução. Várias tecnologias estão hoje disponíveis, dependendo apenas de testes em larga escala e a replicação nas linhas de produção.

O processo de gaseificação para a produção de gás de síntese

O gás de síntese é o principal produto da gaseificação. Geralmente, usa-se a abreviatura derivada do inglês *syngas* (*synthesis gas*) para se referir a ele. Será adotada essa nomenclatura aqui por ser mais prática. O *syngas* é uma mistura gasosa com a qual se pode sintetizar grande variedade de moléculas orgânicas com o uso de catalisadores apropriados. Ele é composto de CO, o monóxido de carbono e H₂, o hidrogênio. As impurezas que estão nele contidas são os alcatrões e particulados, derivadas da conversão incompleta da matéria-prima, seja biomassa ou

fóssil. Os alcatrões são agregados particulados residuais, contendo hidrocarbonetos, que estão presentes no *syngas* em pequenas quantidades, da ordem de ppm (*partes por milhão*), que comprometem a sua aplicação na síntese catalítica e também na geração elétrica em motores ou turbinas. Os particulados são carvões não convertidos e cinzas que deixam o reator e não são transformados em gás ou retidos no leito. Outro fator que diminui a qualidade do *syngas* é a sua diluição em nitrogênio atmosférico, quando a gaseificação da biomassa é feita com ar. Ainda não existe nenhum sistema em larga escala produzindo *syngas* a partir de biomassa para síntese catalítica, mas existem inúmeras plantas industriais a partir de combustíveis fósseis. Um gaseificador de grande porte para produzir *syngas*, usando como matéria-prima biomassa, é um sistema inovador de grande interesse e com aplicações amplas na indústria. Entre o gaseificador e o reator catalítico existem duas operações unitárias fundamentais para o funcionamento de uma planta industrial de síntese: a purificação e a compressão do *syngas*. A purificação é a retirada dos alcatrões, particulados e do nitrogênio; e vários equipamentos são necessários nessa etapa. A compressão é necessária, já que os sistemas catalíticos funcionam a pressões elevadas da ordem de 50 a 100 atm. (BHATTACHARYA; ABDUL-SALAM, 2006; USHIMA, et al., 2009).

Aplicando o conceito de gaseificação como sendo a produção de *syngas*, qualquer combustível sólido, líquido e gasoso pode ser processado. Atualmente, gás natural (metano), resíduos de petróleo, como as correntes de alta viscosidade provenientes do refino do petróleo bruto, assim como o carvão mineral, todos de origem fóssil, são gaseificados. A operação de gaseificadores pressurizados é muito mais fácil com

matérias-primas líquidas. Pensando nessa possibilidade de gaseificar a biomassa no seu estado líquido, de modo a obter *syngas* já previamente pressurizado e, utilizando oxigênio puro ao invés de ar atmosférico, uma rota sugerida é a gaseificação do bio-óleo produzido por pirólise rápida de biomassa.

A gaseificação de biomassa serve para várias aplicações, como a geração de energia térmica de processo, sendo que nesse caso o *syngas* é diretamente queimado em uma câmara de combustão. Esta aplicação é a mais simples e não requer *syngas* de alta pureza. Na aplicação para a geração elétrica com injeção direta em motores do ciclo Otto (gasolina), ou mesmo motores ciclo Diesel, o *syngas* deve ser purificado por filtros antes de ser injetado nos motores, para eliminar particulados e alcatrão. A síntese catalítica é uma aplicação de grande interesse atualmente; também conhecida como BTL (*biomass to liquids*) significa uso de biomassa em processos termocatalíticos para produção de combustíveis líquidos. Também pode ser usada a gaseificação de biomassa para a produção de hidrogênio puro e, por exemplo, alimentar uma célula de combustível.

As aplicações do gás de síntese

Como já comentado, o gás de síntese é uma mistura gasosa de monóxido de carbono e hidrogênio ($\text{CO} + \text{H}_2$). Com estas duas moléculas e um sistema catalítico apropriado, pode-se sintetizar uma grande variedade de moléculas orgânicas. A síntese catalítica mais conhecida é a de Fischer-Tropsch, desenvolvida há mais de 80 anos. É uma rota útil para obtenção de combustíveis sintéticos e outros insumos, como parafinas, utilizando catalisadores de ferro, cobalto ou rutênio. Outras

rotas sintéticas usando o *syngas* são a do metanol e do DME (dimetil éter). Etanol também pode ser sintetizado a partir do *syngas* e, nesse caso, catalisadores de cobalto ou ródio são usados; porém, a rota não é ainda comercial.

Como exemplo, o DME pode ser obtido por duas rotas distintas: via desidratação de metanol usando alumina (óxido de alumínio) ou diretamente sintetizado a partir do *syngas*. A segunda opção tem sido muito estudada. A Petrobras junto com o INT - Instituto Nacional de Tecnologia, ambos sediados no Rio de Janeiro, RJ, desenvolveram e patentearam um inovador sistema catalítico para a síntese direta de DME. É um sistema resultante da mistura física de um catalisador de síntese de metanol, tipicamente contendo sistemas metálicos como Cu/Zn, Zn/Al, Zn/Cr, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Co ou Cu/Cr/Fe, e algum catalisador que promove a desidratação com o uso de zeólitas. O DME é um gás combustível usado como propelente em aerossóis e que pode substituir o diesel. As principais plantas industriais no mundo estão localizadas na China. Nessas instalações o gás natural é gaseificado a *syngas* para sintetizar o DME.

Uma interface entre rotas termoquímica e bioquímica é a fermentação do *syngas*. Nesta tecnologia o *syngas* é produzido por gaseificação de algum tipo de combustível e, posteriormente, passa por processo biológico que utiliza microorganismos anaeróbicos e, assim, produz etanol e outros produtos químicos. Alguns microorganismos que podem ser usados são: *Acetobacterium woodii*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium carboxidivorans* P7, *Eubacterium limosum*, *Moorella* e *Peptostreptococcus productus*.

Referências bibliográficas

- BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária, e Abastecimento, Secretária de Produção e Agroenergia. **Plano nacional de agroenergia 2006-2010**. 2. ed. rev. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006, 110p.
- BARRETO, E. J. F.; RENDEIROS, G.; NOGUEIRA, M. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. 192p.
- BHATTACHARYA, S.C; ABDUL-SALAM, P. **A review of selected biomass energy technologies: gaseification, combustion and densification**. Thailand: Asian regional research programme in energy, environment and climate (ARRPEEC) and Funded by swedish international development cooperation agency (Sida), 2006. 200p.
- BLEY-JR., C.; LIBÂNIO, J. C.; GALINKIN, M.; OLIVEIRA, M. M. **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais**. Foz do Iguaçu/Brasília: Itaipu binacional, Organização das nações unidas para agricultura e alimentação, 2009. 140p.
- BRAND, M. A. **Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem**. Curitiba, 2007. 148p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias – Centro de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Paraná.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**. Volume 3. USA: CPL PRESS Science Publishers, 2008. 223p.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 736p.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B.; COELHO, S. T. **Bioenergy in the state of São Paulo: present situation, perspectives, barriers and proposals**. São Paulo: Imprensa oficial do estado de São Paulo, 2008. 152p.

Lacava, P. T.; Alves, A.; Oliveira, A. A. M.; Cancino, L. R.; Veras, C. A. G.; da Silva, L. F. F.; Orbegoso, E. M. M. **Combustão em turbinas a gás**. São José dos Campos: II Escola de Combustão, 2009. 196p.

ROCHA, J. D. **Potencial dos subprodutos da obtenção pirolíticas de coques para a siderurgia**. Campinas, 1993. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

ROCHA, J. D. **Bio-óleo obtido por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos**. Campinas, 1997. 132p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

RODRIGUES, T. O. **Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos**. Brasília, 2009. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Tradução: José Dilcio Rocha e Maria Paula G. D. Rocha. Campinas: Editora Unicamp, 2005. 448p.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel**. Brasília: SEBRAE, 2008. 65p.

USHIMA, A. H.; BROUST, F.; SANCHEZ, C. G.; ROUSSET, P. L. A.; RODRIGUES, T. O.; QUIRINO, W. F. **Curso de gaseificação de biomassa**. São José dos Campos: II Escola de Combustão, 2009. 148p.



Potencialidades da Biomassa para a Química Verde

Sílvio Vaz Jr.

O cenário econômico para o mercado mundial de produtos químicos envolve valores em torno de US\$ 100 bilhões ao ano, onde cerca de 3% desse montante diz respeito aos bioprodutos, ou derivados da biomassa, havendo uma estimativa de aumento desta participação total para 25% até o ano 2025 (VIJAYENDRAN, 2010). Esses valores dão uma ideia das potencialidades econômicas e dos riscos envolvidos. Para o caso das especialidades químicas e da química fina, a atual participação de renováveis em cerca de 25%, (para ambos os segmentos) poderá chegar a 50%, enquanto que para os polímeros, os atuais 10% poderão chegar a 20%, também em 2025 (BIOTECHNOLOGY INDUSTRY ORGANIZATION, 2012).

A biomassa vegetal, conforme visto no Capítulo 2, compõe-se de espécies sacarídeas, amiláceas, oleaginosas e lignocelulósicas. A Figura 1 ilustra o grande número de possibilidades para a aplicação industrial da, soja, a principal oleaginosa cultivada no Brasil.

Pode-se notar que a Figura 1 ilustra uma biorrefinaria pois a partir da matéria-prima soja obtêm-se produtos que podem ser utilizados na indústria farmacêutica e cosmética (tocoferol), na alimentícia (óleo refinado e lecitina), na de

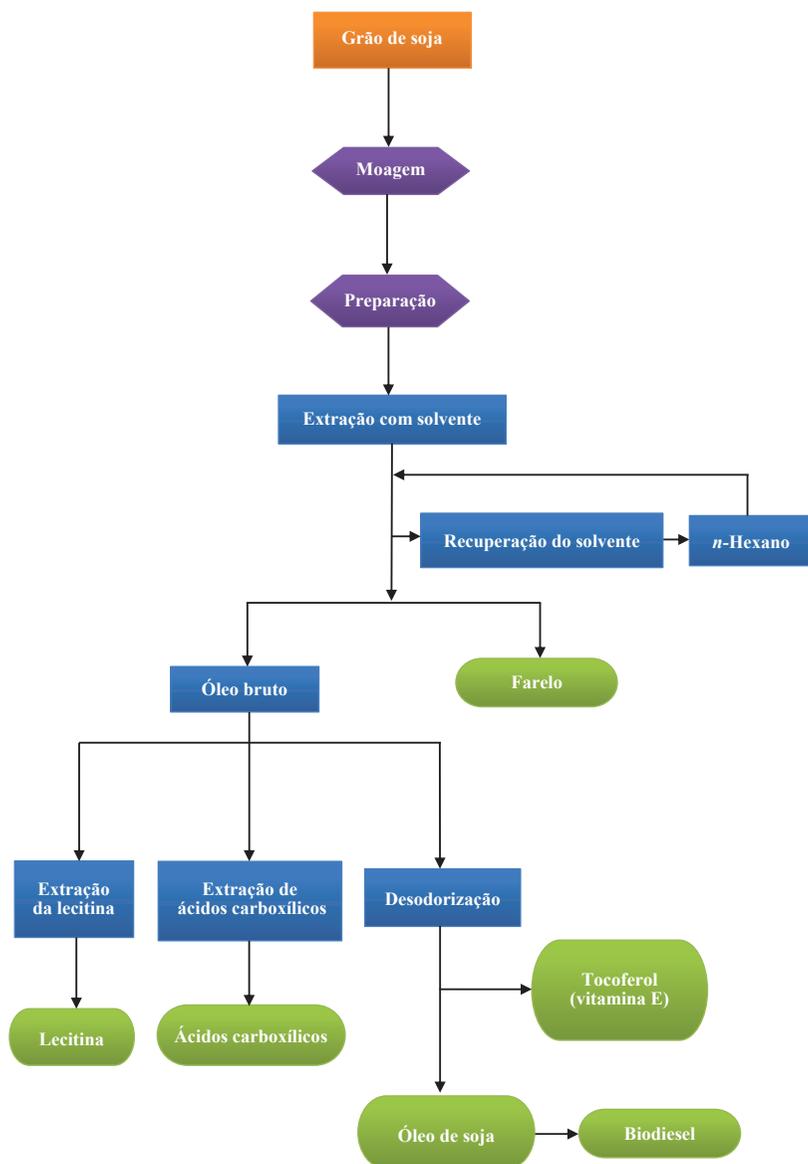


Figura 1. Fluxograma do aproveitamento industrial da soja.

surfactantes (ácidos carboxílicos) e de biocombustível (biodiesel) e também proteína para alimentação animal (farelo). A cada dia novos produtos e aplicações são buscados para a biomassa, de modo a que a proposta de uma alternativa “verde” aos petroquímicos seja efetivamente viável. Exemplo disto é a glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel; além de seu largo emprego na indústria de cosméticos, busca-se usá-la para a obtenção de monômeros, como o ácido acrílico, que podem ser utilizados na produção de polímeros “verdes”.

Resíduos agroindustriais representam uma das principais fontes potenciais de fornecimento de matéria-prima para a química renovável, devido à grande quantidade produzida e às cadeias bem estabelecidas, o que, em alguns casos, facilita a utilização dos mesmos. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as potencialidades dos resíduos das principais cadeias agroenergéticas brasileiras (etanol e biodiesel). Cabe comentar que ao se buscar usos mais nobres para estes resíduos, segue-se a mesma lógica da indústria do petróleo; ou seja, a diversificação do potencial da matéria-prima leva a uma ramificação de novos produtos a partir das frações constituintes. Os resíduos lignocelulósicos refletem bem este modelo: as frações celulose, hemicelulose e lignina podem ser utilizadas como precursoras de compostos químicos e de materiais para utilização em muitos setores industriais e na obtenção de biocombustíveis.

Na Tabela 3 são identificados compostos químicos a serem obtidos da biomassa, os quais possuem alto potencial de agregação de valor.

Na Figura 2 é representada a aplicação do conceito de química renovável tendo-se a biomassa como matéria-prima.

Tabela 1. Resíduos da cadeia do etanol de cana-de-açúcar com potencial na química renovável.

Resíduo	Constituição principal	Proposta de uso
Bagaço	Lignina, celulose, hemicelulose, inorgânicos e água	Alimentação animal Compostos químicos renováveis substitutos dos petroquímicos Etanol de segunda geração Materiais alternativos diversos
Palha	Lignina, celulose, hemicelulose, inorgânicos e água	Compostos químicos renováveis substitutos dos petroquímicos Etanol de segunda geração
Vinhaça (efluente aquoso)	Matéria orgânica solubilizada, sólidos inorgânicos insolúveis, sais inorgânicos solúveis e água	Biogás Fertilizante

Tabela 2. Resíduos da cadeia do biodiesel com potencial de uso na química renovável.

Resíduo	Constituição principal	Proposta de uso
Biomassa lignocelulósica	Lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, inorgânicos e água	Alimentação animal Materiais poliméricos
Torta	Lignina, celulose, hemicelulose, compostos orgânicos diversos (proteínas, ésteres, etc.), oleafinas e água	Alimentação animal
POME (efluente aquoso)	Matéria orgânica solubilizada, sólidos inorgânicos insolúveis e solúveis, oleafinas e água	Biogás Biopolímero

Tabela 3. Compostos-alvo identificados como de alto potencial, a serem obtidos de resíduos e coprodutos.

Composto-alvo	Precursor	Tipo de rota	Status	Ref.
Ácido acrílico	Glicerina	Síntese orgânica	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Mota et al. (2009)
Ácido 2,5-furanodicarboxílico	Glucose da celulose	Síntese orgânica Síntese bioquímica via fermentação	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Tong et al. (2011)
Ácido succínico	Xilose da hemicelulose	Síntese bioquímica via fermentação	Em desenvolvimento: melhoria de microorganismos e otimização de rendimento	Gallezot (2012); Bozell; Petersen (2010)
Antioxidantes	Glicerina Lignina	Síntese orgânica <i>Cracking</i> catalítico	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Mota et al. (2010); Vinardell et al. (2008)
Derivados da celulose (ácidos, ésters, nitratos, éters, etc.)	Celulose	Síntese orgânica	Processos industriais estabelecidos	Ali et al. (2005)
Etanol de segunda geração	Glucose da celulose Xilose da hemicelulose	Síntese bioquímica via fermentação	Em desenvolvimento: melhoria de enzimas e micro-organismos, otimização de rendimento e redução de custo	Nakashima et al. (2011)

Continuação da Tabela 3.

Composto-alvo	Precursor	Tipo de rota	Status	Ref.
Fenóis	Lignina	<i>Cracking</i> catalítico	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Horáček et al. (2012)
Furfural	Xilose da hemicelulose	Síntese orgânica	Processo industrial estabelecido: com necessidade de melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Gallezot (2012)
Gás de síntese (CO + H ₂)	Biomassa lignocelulósica	Gaseificação	Processo industrial estabelecido: com necessidade de otimização de rendimento, entre outros	Akay; Jordan (2011)
5-Hidroxiacetilfurfural	Celulose	Síntese orgânica	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Tong et al. (2011)
Ligninas sulfonatadas	Lignina	Síntese orgânica	Processos industriais estabelecidos	Hocking (2005)
Xilitol	Xilose da hemicelulose	Síntese orgânica	Em desenvolvimento: melhoria de catalisadores e otimização de rendimento, entre outros	Climent et al. (2011)

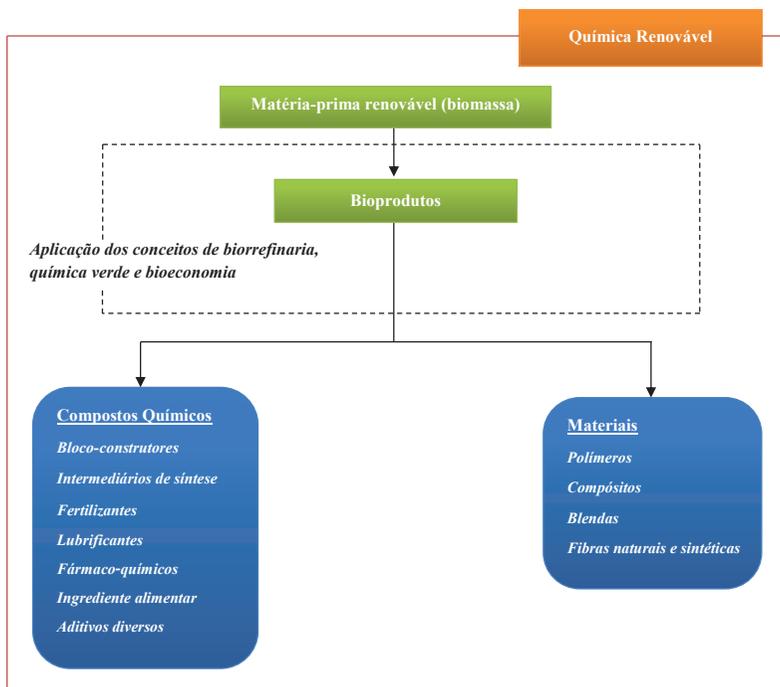


Figura 2. Ilustração da aplicação do conceito de química renovável e suas potencialidades, tendo-se a biomassa como matéria-prima.

Ao se tornar uma alternativa de uso de matérias-primas renováveis em química convencional, química fina e especialidades, a biomassa, segundo o conceito ilustrado na Figura 2, pode contribuir para a redução de impactos ambientais negativos da produção dos compostos químicos, fortemente dependente do petróleo, como no caso dos polímeros. É importante considerar que o conceito de biorrefinaria propõe o aproveitamento total das potencialidades da biomassa, seguindo-se o modelo de uma refinaria de petróleo, com a obtenção de energia, insumos, matérias e produtos químicos. Os fundamentos de química verde estabelecem, entre outros critérios,

a minimização da geração de resíduos, o uso de catalisadores, a economia energética e atômica e o uso de matéria-prima renovável na química; a bioeconomia propõe a mudança de uma economia baseada em recursos não renováveis, como o petróleo, por recursos renováveis, como a biomassa.

É possível entender o potencial econômico da química renovável através de uma pirâmide que representa valores e quantidades para produtos (Figura 3). Nela, a química fina e as especialidades figuram no mais alto patamar de agregação de valor à biomassa, que é definido segundo o conceito de biorrefinaria.

A partir da Figura 3, pode-se inferir que os setores econômicos englobados pela química renovável são: químico, farmacêutico, alimentação, agroquímico, construção, têxtil, automotivo, entre outros de menor impacto econômico.

Desse modo, quando se pensa na biomassa como substituta ao petróleo, seu potencial é evidente. Porém, os desafios também o são. E estes desafios envolvem questões técnicas, científicas, econômicas e de política de estado.

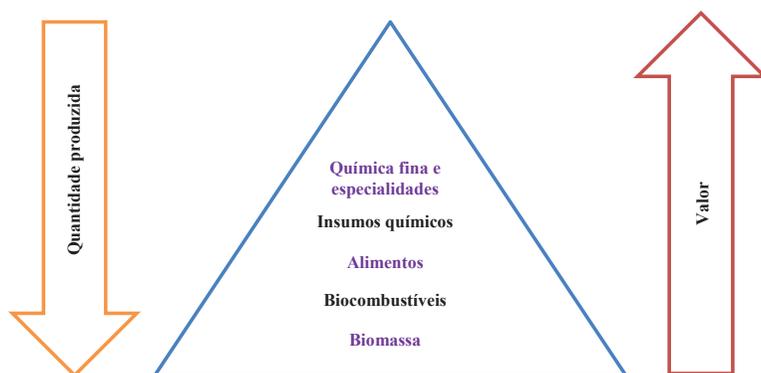


Figura 3. Pirâmide de valores para produtos da biomassa.

Desafios científicos

Os desafios científicos envolvem a criação de ambientes acadêmicos e industriais propícios para o desenvolvimento de mão-de-obra especializada, o que envolve formação e qualificação em nível técnico, de graduação, de especialização, de mestrado, de doutorado e de pós-doutorado. Isso demanda uma visão estratégica do setor público e da iniciativa privada, com uma parceria constante entre ambos os atores.

Outro desafio científico a ser superado diz respeito ao desenvolvimento de conhecimento nacional e não somente a importação de tecnologias, como é frequente no Brasil. Esta é uma questão que define um país como um *player* efetivo no cenário ou como um país secundário do ponto de vista de conhecimento de alto valor, ou que só produza e exporte matérias-primas e *commodities*.

Desafios técnicos

Os desafios técnicos envolvem o desenvolvimento ou a melhoria de tecnologias que permitam o escalonamento dos processos desenvolvidos em laboratório, como métodos de separação, otimização de processos, eficiência energética, entre outros. Também devem ser consideradas melhorias e inovações dos processos já existentes.

A não superação deste tipo de desafio pode inviabilizar a produção de uma determinada molécula que possa apresentar um grande potencial de mercado em sua etapa de P&D. Portanto, uma etapa bem planejada de P&D deve ter um apoio tecnológico à devida altura, de modo a poder tornar a escala laboratorial possível de alcançar a escala industrial.

Desafios econômicos

Um dos principais desafios econômicos diz respeito à captação e ao aporte de recursos nos projetos de P&D&I e, posteriormente, nos projetos de demonstração de tecnologias.

Projetos industriais geralmente têm que captar recursos dentro ou fora de suas organizações. No Brasil o aporte de *seed money* e de *venture capital*, recursos comumente utilizados para negócios de alto risco, ainda é bastante tímido, necessitando um maior estímulo por parte das agências de financiamento, como Finep e BNDES, em parceria com investidores privados – isto já vem sendo feito pelas duas instituições; porém, necessita-se de maior agilidade.

Quanto à captação de recursos junto a instituições de fomento como CNPq e fundações estaduais de apoio à pesquisa, a descontinuidade na aplicação de orçamentos e o atraso na liberação de recursos aprovados têm sido os maiores entraves para a execução dos projetos. Existe, ainda, a necessidade de uma maior aproximação entre estas instituições de pesquisa e a iniciativa privada, de modo a facilitar as ações de transferência de conhecimento.

A ascensão e o possível declínio dos produtos químicos ditos “verdes” também é algo a ser considerado no planejamento orçamentário de projetos de desenvolvimento ou de produção de compostos renováveis, já que cenários internacionais anteriores da indústria química apontam para o cuidado em relação a fatores externos de mercado (BIOTECHNOLOGY INDUSTRY ORGANIZATION, 2012).

Aqui também cabe considerar a importância de políticas públicas de estímulo e de investimento. Sem uma estratégia de

governo séria e bem planejada dificilmente se alcançará todo o potencial apresentado neste e nos demais capítulos.

Referências bibliográficas

ALI, M. F.; EL ALI, B. M.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of industrial chemistry – organic chemistry**. New York: McGraw-Hill, 2005. 661 p.

AKAY, G.; JORDAN, C. A. Gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier: influence of lignocellulosic composition and fuel particle size on syngas composition and yield. **Energy and Fuels**, Washington, v. 25, p. 2274 - 2283, 2011.

BIOTECHNOLOGY INDUSTRY ORGANIZATION. Biobased chemicals and products: a new driver for green jobs. Disponível em: <<http://www.bio.org/articles/biobased-chemicals-and-products-new-driver-green-jobs>>. Acesso em: jun. 2012. BIO ORG

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's Top 10 revisited. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 12, p. 539 - 554, 2010.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals. **Chemical Reviews**, Washington, v. 111, p. 1072 - 1133, 2011.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, London, v. 41, p. 1538 - 1558, 2012.

HOCKING, M. B. **Handbook of chemical technology and pollution control**. (3rd Ed.) San Diego: Academic Press, 2005. 801 p.

HORÁČEK, J.; HOMOLA, F.; KUBIČKOVÁ, I.; KUBIČKA, D. Lignin to liquids over sulfided catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 179, p. 191 - 198, 2012.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, p. 639 - 648, 2009.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; ROSENBACH-JR., N.; COSTA, J.; DA SILVA, F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. **Energy and Fuels**, Washington, v. 24, p. 2733 - 2736, 2010.

NAKASHIMA, K.; YAMAGUSHI, K.; TANIGUSHI, N.; ARAI, S.; UAMADA, R.; KATAHIRA, S.; IASHIDA, N.; TAKAHASHI, H.; OGINO, C.; KINDO, A. Direct bioethanol production from cellulose by the combination of cellulase-displaying yeast and ionic liquid pretreatment. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, p. 2948 - 2953, 2011.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 385, p. 1 - 13, 2011.

VINARDELL, M.P.; UGARTONDO, V.; MITJANS, M. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 27, p. 220 - 223, 2008.

VIJAYENDRAN, B. J. Bio products from bio refineries – trends, challenges and opportunities. *Business Chemistry*, Münster, v. 7, p. 109 - 115, 2010.



Agroenergia

A necessidade de desenvolvimento de novas matérias-primas renováveis para a química, em substituição ao petróleo, tem se mostrado como um desafio estratégico para o século XXI. Neste contexto, o uso dos diferentes tipos de biomassa vegetal - amilácea, lignocelulósica, oleaginosa e sacarídea - pode se consolidar tanto como uma alternativa de uso de matérias-primas mais baratas e menos poluentes, bem como um modelo de agregação de valor econômico às cadeias agroindustriais, como as da soja, cana-de-açúcar, milho, florestas, entre outras. Tais linhas de ação poderão, sobretudo, contribuir para a sustentabilidade dos processos de produção de diferentes tipos de produtos químicos orgânicos, desde detergentes a fármacos, os quais são de largo uso na atualidade.

A química verde surge como uma nova filosofia dentro das ciências químicas para quebrar velhos paradigmas, como a grande geração de resíduos e o uso intensivo de petroquímicos, através de uma visão holística dos processos em laboratórios e em indústrias. Tal visão, descrita em 12 princípios, busca revigorar a química por meio da redução da geração de resíduos, economia atômica e energética, e uso de matérias-primas renováveis, entre outras considerações de grande relevância.

Esta publicação trata do potencial técnico-econômico da utilização da biomassa como matéria-prima para a química, a partir da visão da química verde, mostrando um cenário relacionado com as perspectivas e os desafios para o desenvolvimento de uma química renovável brasileira.
