“Biorrefinarias: a rota para um futuro sustentável"

Desde o fim da II Guerra Mundial, o sistema econômico e energético mundial tem tido como base para seu funcionamento os derivados do petróleo, produtos altamente poluentes e cuja renovação depende de milênios de fossilização da matéria orgânica, além de condições térmicas e de pressão altamente específicas. É esperado que, com uma economia crescente, a demanda aumente, enquanto os reservatórios deste produto se esvaziam. Buscando a sustentabilidade do desenvolvimento econômico, ganhou força desde os anos 1990 o conceito de biorrefinaria – uma tentativa de aplicar os processos altamente eficientes da indústria petrolífera a uma matéria-prima renovável e cujos produtos têm um impacto menor no meio ambiente [1]. No entanto, a ideia de integrar a produção de biomassa à indústria química apareceu pela primeira vez em 1925 com o movimento da quimiurgia nos Estados Unidos, o qual perdeu força pela vantagem financeira do uso do petróleo em quase todos os âmbitos da produção[1]. Portanto, para que outra matéria-prima insustentável não tome protagonismo da mesma forma que o petróleo, é crucial garantir que os processos de transformação da biomassa em produtos e energia sejam eficientes, tanto de um ponto de vista de recursos naturais quanto em relação a seu potencial econômico.

Nas biorrefinarias, processos de separação de mistura e transformações químicas são utilizados para conseguir, após algumas iterações, diversos produtos intermediários (blocos construtores) a partir dos subprodutos do processamento da cana. Tal técnica, chamada por alguns autores de “árvore genealógica”[1], é inspirada pela destilação fracionada e por subsequentes processamentos do petróleo que, a partir dele cru, obtêm inúmeros produtos. No caso das biorrefinarias, o produto inicial é a cana, e dela são retirados o soro, que pode facilmente ter sua glicose fermentada em etanol [2], e o bagaço que, até os anos 90, era considerado útil somente para uma queima de baixa eficiência energética[1]. No entanto, essa parcela da biomassa de cana-de-açúcar é a parte com maior variedade de produtos finais nas refinarias lignocelulósicas atuais. Esse subproduto seco da cana é composto por 75% carboidratos (celulose e hemicelulose), 20% lignina, que confere resistência à planta, e 5% de outras substâncias[1].

A separação desses componentes é feita em duas etapas de hidrólise [1,3], processo em que o H_2O faz uma reação de dupla troca com outra substância, trocando os íons H^+ e OH^-. [4]

O objetivo da primeira fase do processo é remover a lignina [3], que dá à biomassa resistência a mudanças físico-químicas. Assim, pode ser utilizada a técnica chamada

DHS, combinação das técnicas de hidrólise e organosolv desenvolvidas no Brasil, em que o bagaço é submetido a altas temperaturas juntamente com um solvente orgânico aquoso (no caso, o etanol) [5,6]. O processo rompe as ligações entre os carbonos dos éteres da lignina, e o produto resultante é mais solúvel por sua massa molecular reduzida e, portanto, separável do resto do bagaço insolúvel no etanol [7,15]. Apesar de ser curioso o uso de etanol na cadeia produtiva do mesmo, este composto utilizado nesta fase do processo da biorrefinaria é recuperável[8] – uma vez que a lignina é dissolvida, a solução pode sofrer destilação para a recuperação do etanol e, como a substância que buscamos isolar não é solúvel em água, a lignina é precipitada e pode ser utilizada.

Neste momento aparece o primeiro contratempo das biorrefinarias. Atualmente, a lignina é aplicada da mesma forma que o bagaço de cana no passado – com a queima para produção energética de baixa eficiência. É conhecido o alto potencial dessa substância para criar blocos construtores [1] – como, por exemplo, a separação de seus anéis aromáticos para produção de aromatizantes ou a obtenção dos fenóis que formam a estrutura polimérica da substância, que podem ser utilizados para produzir aspirinas, resinas e outros polímeros úteis [9]. Uma das técnicas que se teoriza para a separação dos componentes da lignina em blocos construtores é a pirólise, processo efetuado em ambientes com pouco oxigênio e altas temperaturas, em que as ligações dos éteres resultantes da hidrólise são quebradas para obter os blocos construtores necessários. Esse processo pode ser modelado como uma cisão heterolítica, em que as moléculas resultantes são carregadas, ou homolíticas, em que isso não é verdade [10]. No primeiro modelo, a ligação $O-C$ é quebrada, dando origem a duas moléculas que entram em equilíbrio após a transferência de um hidrogênio de uma para outra. O processo de heterólise cria os produtos diretamente, utilizando dois processos diferentes. A reação eno reversa, número 1 na figura, é aquela onde os produtos são um alqueno (eno) e um composto com ligações múltiplas (enófilo) que são obtidos a partir da transferência de um hidrogênio entre átomos de carbono. Já a reação 2 é uma

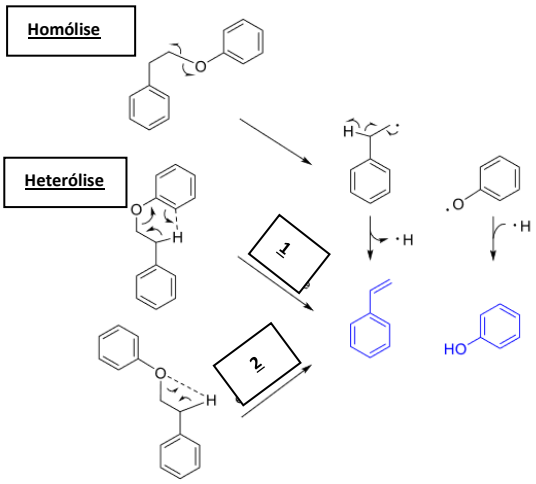

Figura 1 – modelos do processo para a obtenção do fenol e estireno (em azul). Note que há dois métodos possíveis para a heterólise, o retro-eno a 600ºC e a eliminação de Maccoll a 1000ºC

reação de eliminação, em que um composto é removido do original para formar duas substâncias. Não existe consenso sobre qual desses modelos descreve corretamente o mecanismo da reação [10], já que são indistinguíveis em seus resultados – uma molécula de fenol e outra de estireno, ambos blocos construtores que podem continuar o sistema de árvore genealógica da biorrefinaria. O fenol em específico é de extrema utilidade, ao ser um dos precursores de plásticos e de certos tipos de medicamentos [11].

No entanto, a alta polidispersabilidade da ligna [9], ou seja, o fato de que suas moléculas têm tamanhos e características demasiado diferentes, apesar de serem todas ligninas, é um obstáculo. Isso ocorre porque as ligações da lignina são formadas de uma forma quase aleatória [12]. As variações podem ser maiores ou menores dependendo da biomassa e do processo de separação utilizados – e, apesar de o organossolv dar origem às ligninas com menor polidispersabilidade possível atualmente [9], essa característica da substância ainda é um grande empecilho para que processos industriais facilmente repetíveis e eficientes sejam desenvolvidos para obter os éteres corretos que permitam a obtenção dos blocos construtores [7]. Até lá, esta substância com tanto potencial será queimada para obter vapor e produzir energia para a usina, desperdiçando as estruturas que guarda em seu interior.

A segunda fase do tratamento hidrolítico do bagaço tem como objetivo despolimerizar a celulose e hemicelulose, obtendo principalmente pentoses e hexoses [1] (açúcares formados por 5 e 6 carbonos, respectivamente, em retículo cristalino). Este processo seria demasiado lento sem o uso de catalizadores. O uso de enzimas com este fim é o mais estudado, uma vez que, ao ter reações secundárias mínimas, garante a pureza do produto [13]. No entanto, o alto custo da mesma faz com que a Petrobrás adote o processo com catalizador ácido [14]. Os principais açúcares obtidos são a glicose ($C_6H_{12}O_6$ – monômero da celulose) e a xilose ($C_5H_{10}O_5$ - obtido a partir da hemicelulose) [1,5], sendo ambos monossacarídeos, ou seja, com a forma $(CH_2O)_n$.

A xilose é de extrema utilidade, uma vez que pode sofrer uma reação de desidratação, em que um ácido é geralmente utilizado como catalisador para que a substância se decomponha perdendo moléculas de H_2O. Ou seja, as reações de desidratação normalmente obedecem à seguinte fórmula:

Equação 1

$$XH_2O \xrightarrow{H^+} X + H_2O$$

No caso da xilose, este tipo de reação pode ser empregado para obter o furfural, substância do tipo bloco de construção da seguinte forma:

Equação 2

$$C_5H_{10}O_5 \xrightarrow{H^+} C_5H_4O_2 + 3H_2O$$

Em que $C_5H_4O_2$ é o furfural [15]. Esta substância é, juntamente com o etanol, um dos produtos mais importantes do processamento do bagaço da cana, ao ter aplicações de elevada importância econômica e social. Por exemplo, essa substância é base para a obtenção de outro bloco construtor: o ácido levulínico, por um processo de duas etapas:

Equação 3

$$C_5H_4O_2 + H_2 \xrightarrow{metal} C_5H_6O_2$$

Equação 4

$$C_5H_6O_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_5H_8O_3$$

Em que a primeira etapa consiste em uma reação do furfural catalisada por um metal, e a segunda é uma reação de hidratação catalisada por um ácido do álcool furfurílico que dá origem ácido levulínico [16]. Esta substância tem um potencial de aplicação enorme, fato que motivou o Departamento de Energia estadunidense a reconhecê-la como um dos blocos construtores do futuro[17]. Além de ter um grande valor econômico, já que o seu valor de mercado pode chegar a 32,5 milhões de dólares em 2021 [18], o que baratearia a produção do etanol e o manteria economicamente interessante pelo lucro aumentado pelo produto; a substância tem um forte valor social direto. Além de poder ser empregada em pilhas, polimerização e produtos eletrônicos, essa substância pode ser transformada em ácido difenóico, frequentemente empregado em produtos medicinais [19]

Fechando o processo, a glicose pode ser despolimerizada, e seus monômeros (a glicose) fermentados para obter o etanol, que era o objetivo inicial do processo das biorrefinarias.

Tendo em vista o processo diversificado e complexo das biorrefinarias, é possível compreender a importância do mesmo, que transcende puramente a produção de etanol e provê a sociedade com substâncias aplicáveis em diversos contextos. O presente texto buscou ilustrar uma parcela pequena do potencial que essa técnica em desenvolvimento tem, já que 95% do que atualmente é produzido com petróleo pode ter sua matéria-prima substituída pela biomassa lignocelulósica [20]. As biorrefinarias permitem aproveitar este potencial da melhor forma possível, e os impactos do desenvolvimento dessa área são incalculáveis. Aproveitar a biomassa em seu potencial máximo – o que exige uma melhor compreensão da lignina – permitiria a substituição definitiva do petróleo por matérias-primas renováveis na base produtiva mundial. Para concretizar essa verdadeira revolução

industrial, necessitaremos da Química em todo o processo para compreender melhor o mundo e as substâncias que dele fazem parte, e assim tirar o maior proveito possível do que a natureza tem a oferecer de uma forma sustentável.

- **Referências**

[1] KAMM, Birgit; GRUBER, Patrick; KAMM, Michael. **Biorrefinaries – Industrial Processes and Products** em **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.l04_l01.pub2/abstract>> último acesso: 04/11/2017.

[2] NOVA CANA. **Produção de Etanol: tecnologia praticada no Brasil.** Disponível em <<https://www.novacana.com/etanol/producao-tecnologia-praticada-no-brasil/>> último acesso: 12/11/17

[3] MARI, Lucas; NUSSIO, Luiz. **Opções de hidrólise da Cana de Açúcar.** Milkpoint, 2004. Disponível em <<https://www.milkpoint.com.br/radar-tecnico/conservacao-de-forragens/opcoes-para-hidrolise-de-canadeacucar-18992n.aspx>> último acesso: 17/11/17

[4] BARCUZA, Marcos. **Hidrólise**, Lorena: Escola de Engenharia de Lorena. Disponível em <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Hidrolise.pdf>> último acesso: 17/11/17

[5] OLIVÉRIO, José Luíz; SOARES, Paulo Augusto. **Produção de álcool a partir do bagaço: o processo DHR – dedini hidrólise rápida.** Disponível em <<http://www.iea.usp.br/midiateca/apresentacao/etanolcelulosicosoares.pdf/at_download/file>> último acesso: 12/11/17

[6] _____. **O processo DHR: Hidrólise ácida – uma experiência prática**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Disponível em <<http://www.ie.ufrj.br/oldroot/infosucro/estudos/WorkshopETANOLUFRJSA.pdf>> último acesso: 12/11/17

[7] KOMURA, Rodrigo. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica.** Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, 2015. Disponível em <<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/139116/000865474.pdf?sequence=1>>último acesso: 12/11/17

[8] SOARES, Paulo Augusto. **Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv**. São Paulo: Universidade de São Paulo. Disponível em <<http://www.naippe.fm.usp.br/arquivos/livros/Livro_Naippe_Vol3.pdf>> último acesso: 12/11/17

[9] LUDMILA, Hodásová. **Lignin, potential produtcts and their Market value.** Bratsilava, Institue of Natural and Syntetic Polymers, 2015. Disponível em <<http://www.centrumdp.sk/wr/201506/13.pdf>> ultimo acesso: 12/11/17

[10] KAWAMOTO, Haruo. **Lignin pyrolysis reactions.** Springer, 2017. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10086-016-1606-z>> último acesso: 17/11/17.

[11] WADE, Leroy. **Phenol** em **Encyclopaedia Britanica.** Disponível em <<https://www.britannica.com/science/phenol>> último acesso: 17/11/17

[12] HATFIELD, Ronald; VEMERIS, Wilfred. **Lignin formation in plants: The dilemma of linkage specificity.** Plant Phisiology, 2001. Disponível em <<http://www.plantphysiol.org/content/126/4/1351>> último acesso: 17/11/17

[13] RODRIGUES, Fábio de Ávila. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007. Disponível em << http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266286/1/Rodrigues_FabiodeAvila_M.pdf>> último acesso: 17/11/17

[14] SANTOS, Márcia dos; BORSCHIVER, Suzana; COUTO, Maria Antonieta. **Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil**. Revista Economia e Energia, 2011. Disponível em << http://ecen.com/eee82/eee82p/biorefinarias.htm>> último acesso: 07/11/17.

[15] PELÁ, Ana Luiza. **Etanol de Segunda Geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar: análise do ciclo de vida com relação às emissões de CO_2.** Lorena: Universidade de São Paulo, 2014. Disponível em <<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MBI14001.pdf>> último acesso: 15/11/17.

[16] MELLMER, Max et al. **Selective production of Levulinic acid from Furfuryl Alcohol in THF solvent systems over H-ZSM-5.** São Carlos: Federal University of São Carlos, 2015. Disponível em << http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/acscatal.5b00274>> último acesso: 17/11/17

[17] GF BIOCHEMICALS. Levulinic Acid Is A Recognized Versatile Platform Molecule To Address A Large Market Potential. Disponível em << http://www.gfbiochemicals.com/products/>> último acesso: 17/11/17

[18] MARKETS AND MARKETS. **Levulinic Acid Market worth 32.5 Million USD by 2021**. Disponível em <<https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/levulinic-acid.asp>> último acesso: 17/11/17

[19] BOZEL, JJ et al. **Production of levutinic acid and use as a platform chemical for derived products.** Disponível em <<https://pdfs.semanticscholar.org/055b/5a1de0993a957ccdfe31716e775099057c87.pdf>> ultimo acesso: 17/11/17

[20] GRAVITIS, Janis; SENTA, Tarcisio Della. **Global prospects of substituting oil by biomass** em **World Forests, Markets and policies Volume III.** Tokyo: Springler Science+business media, B.V. Disponível em <<https://books.google.com.br/books?id=cu37CAAAQBAJ&lpg=PP37&dq=importance%20of%20ethanol%2C%20phenol%20and%20furfural%2095%25&hl=pt-BR&pg=PP1#v=onepage&q&f=false>> ultimo acesso: 17/11/17

- **Imagens**

Figura 1: Modificada pelo autor e retirada de KAWAMOTO, Haruo. **Lignin pyrolysis reactions.** Springer, 2017. Disponível em << https://link.springer.com/article/10.1007/s10086-016-1606-z >> último acesso: 17/11/17. Licença CC-BY – uso irrestrito observada a citação do trabalho.

- **Equações químicas**

Equação 1: elaborada pelo autor

Equação 2: baseada em PELÁ, Ana Luiza. **Etanol de Segunda Geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar: análise do ciclo de vida com relação às emissões de CO_2.** Lorena: Universidade de São Paulo, 2014. Disponível em <<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MBI14001.pdf>> último acesso: 15/11/17

Equação 3 e equação 4: elaboradas pelo autor, baseadas em MELLMER, Max et al. **Selective production of Levulinic acid from Furfuryl Alcohol in THF solvent systems over H-ZSM-5.** São Carlos: Federal University of São Carlos, 2015. Disponível em << http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/acscatal.5b00274>> último acesso: 17/11/17