

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química SP-2018

Autor: João Vitor Chau Bernardino

Série: segunda (2017) do Ensino Médio

Profs.: Rubens Conilho Jr., Guilherme Obeid, Daniella Palombino, Victor T. Chida

Colégio: Etapa

Cidade: Valinhos

Biorrefinarias: aproveitamento máximo dos recursos naturais e humanos

Configurando-se como um dos principais produtores agrícolas de todo o mundo, o Brasil apresenta uma rica história neste âmbito, se destacando desde o período colonial pela sua extensa monocultura e modelo primário-exportador, evoluindo até a variedade de produtos e a incipiente tomada de consciência de sua biodiversidade. No entanto, visando aumentar cada vez mais o aproveitamento de toda a produção, buscando a geração de energia, biocombustíveis e produtos utilizados na química fina, a atenção aos resíduos de colheitas e às riquezas neles presentes se faz necessária. [1]

Intimamente relacionado, o conceito de biorrefinaria consiste na integração de processos que envolvem a conversão de biomassa (matéria orgânica utilizada para produção de energia) em biocombustíveis, insumos químicos e outros materiais, por exemplo; tais processos objetivam a otimização do uso dos recursos e minimização dos efluentes.[1]

No contexto da agricultura brasileira, maior produtora e exportadora de cana-de-açúcar no mundo, as enormes quantidades de palha produzida e a sua queima indiscriminada (a qual traz inúmeros prejuízos ao meio ambiente, à população e lavouras) entram em choque com o conceito da biorrefinaria, cuja ótica envolve o aproveitamento do que ela denomina resíduo lignocelulósico. Este, por sua vez, com o tratamento correto, podem dar origem à diversos produtos, como o bioetanol, xilitol, hidroximetilfurfural e blocos construtores utilizados em síntese, tal como ácido succínico. A exemplo, oxilitol, o qual possui uma importância sócio econômica por ser um adoçante com sabor semelhante à sacarose, com atividade anticariogênica, tolerado por diabéticos e recomendado para obesos, pode ser extraído a partir da hidrólise da hemicelulose presente no bagaço da cana-de-açúcar.[2]

Tamaninie Haully(2016), descrevem um processo no qual a hemicelulose, composta por hexoses, como a glicose, e pentoses, dando

destaque para a xilose, sofre hidrólise ácida, catalisada por ácido sulfúrico, clorídrico ou acético, em condições mais brandas, favorecendo a conversão em xilose. A hidrólise, por ocorrer entre o polímero, em fase sólida, e o catalisador, em fase líquida, é mecanisticamente complexa: os prótons difundem-se na matriz lignocelulósica

São atacados pelo oxigênio da ligação éter entre os monômeros, enfraquecendo-a; com sua quebra, forma-se um álcool e um intermediário carbocátion, que é solvatado pela água; em seguida, o próton é regenerado e os diferentes fragmentos do polímero são obtidos.[2]

Conseqüentemente, o hidrolisado deve ser tratado, buscando-se retirar toxinas resultantes que podem interferir na fermentação, já que esta envolve meios biotecnológicos; técnicas que segundo as autoras, podem ser utilizadas, são a adsorção com carvão ativo, material poroso com grande área superficial, a qual interage por meio de forças de Van der Waals com as moléculas a serem retiradas; no entanto, este procedimento pode diminuir a concentração de xilose, e as resinas de troca iônica se tornam uma opção: a resina, ao ser colocada em água, libera íons como Na⁺ ou H⁺ na solução, e cátions indesejados como de metais pesados, se ligam à resina e retiram-nos. Dessa forma, o hidrolisado é submetido à fermentação, e a enzima xilose redutase promove a conversão da xilose em xilitol. Na projeção de Fischer abaixo, define-se a configuração dos estéreocentros da molécula: [2][3]

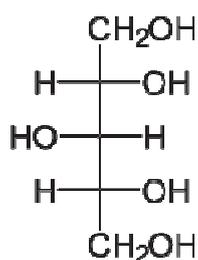
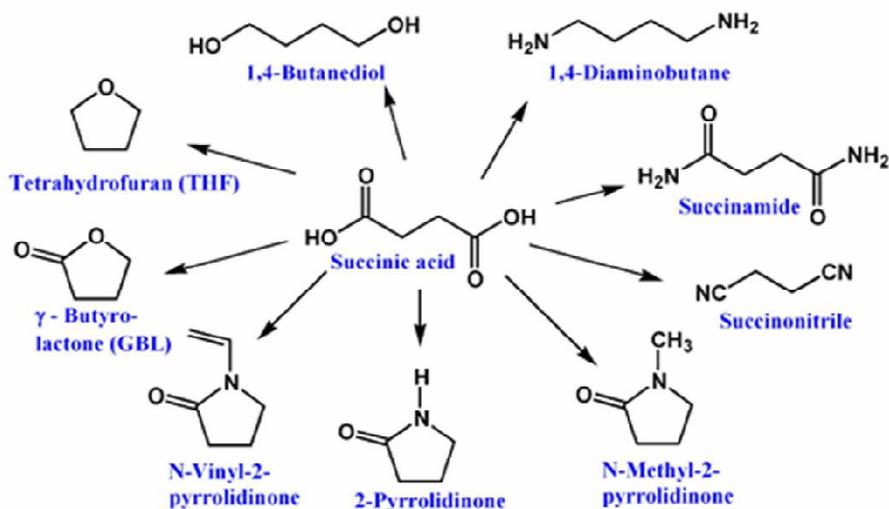


Figura 1: projeção de Fischer do xilitol

Outro exemplo relevante é o ácido succínico, importante insumo

químico, de valor econômico apreciável, que é amplamente obtido através do petróleo, e o crescimento de processos de biorrefinaria oferece na palha da cana uma fonte sustentável deste produto, de grande utilidade na síntese de materiais de partida para moléculas mais complexas, obtendo portanto, importância nas indústrias agrícola, farmacêutica e química propriamente dita. Como aumento da demanda por processos sustentáveis, a tendência é que a planta de biorrefinaria deste evolua, se equiparando ao refino do petróleo.[4]



Algumas substâncias que podem ser produzidas a partir do ácido succínico.
 Fonte: <http://www.mbl.org/mbl-technologies.html>

Figura 2: substâncias que podem ser produzidas a partir do ácido succínico, exemplificando sua importância como bloco construtor

O hidroximetilfurfural, obtido a partir de sucessivas desidratações de hexoses, como a frutose, sendo encontrado no mel e em alimentos cozidos, é utilizado quantitativamente para análise do teor de qualidade. Entretanto, no âmbito do tema em questão, o HMF, como é chamado, merece atenção pelo seu potencial como bloco construtor de solventes (tetrahydrofurano, THF, um solvente polar aprótico muito utilizado em síntese), monômeros (FDCA, ácido 2,5- furanodicarboxílico), biocombustíveis (metil e dimetilfurano) e compostos de química de base (ácidos adípico e levulínico). No que toca ao FDCA como monômero, este pode ser utilizado para síntese de biopolímeros como poliésteres, poliamidas e outros, contendo o anel aromático advindo do furano, além da seu atual uso substituindo o ácido tereftálico para produção de poliésteres. [5] [6]

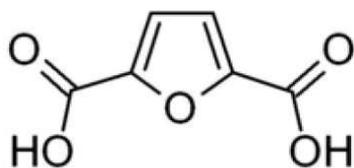


Figura 1: fórmula estrutural do FDCA, que por ser um composto dicarboxilado, pode substituir o ácido tereftálico

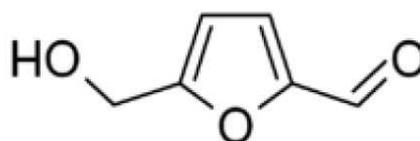


Figura 2: fórmula estrutural do HMF, hidroximetilfurfural

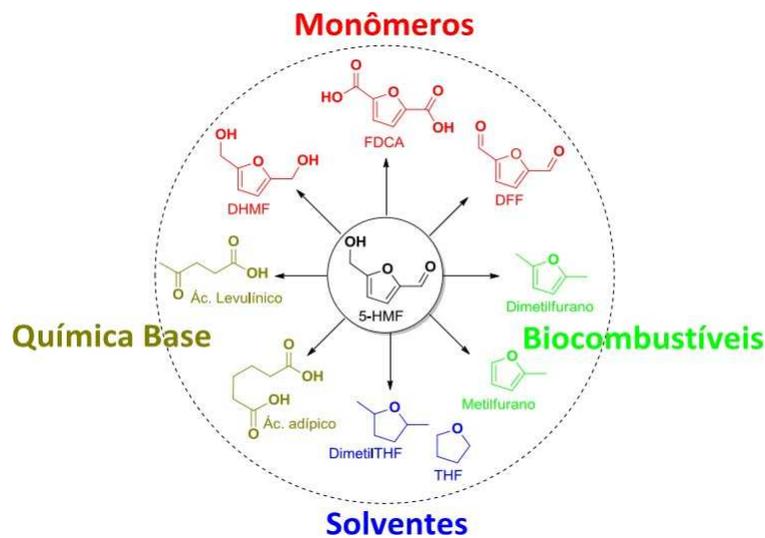


Figura 5: compostos e suas respectivas classes produzidas a partir do HMF, exemplificando sua importância na Química fina

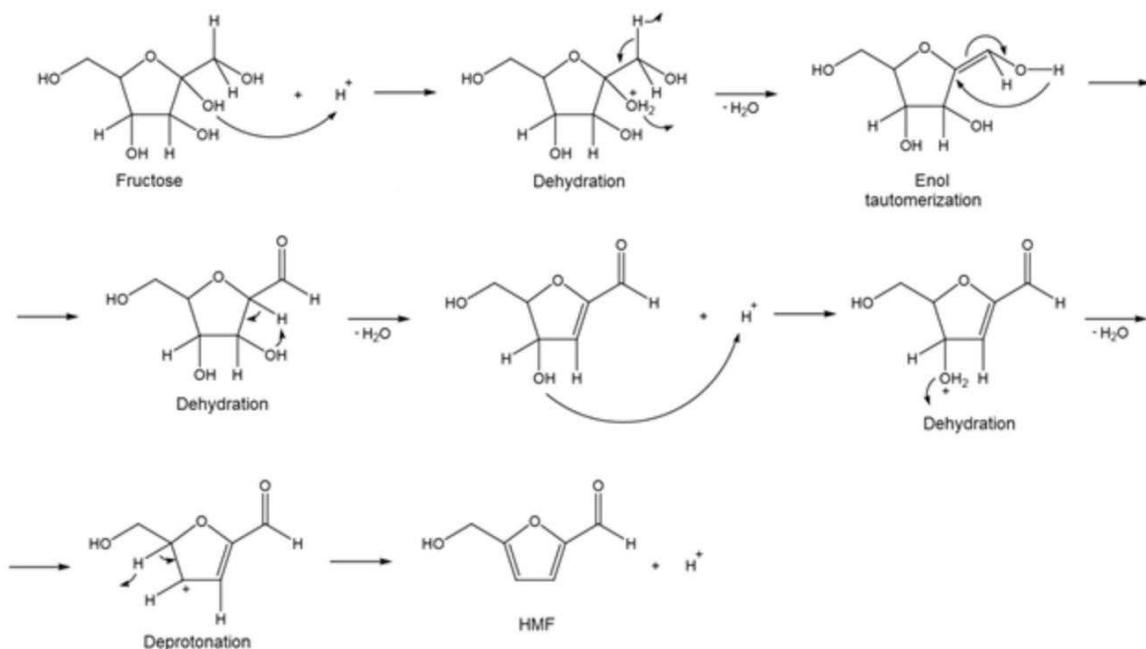


Figura 6: mecanismo da formação de HMF a partir da frutose

No mecanismo da desidratação em meio ácido da frutose, o oxigênio provindo do aldeído no hemiacetal é protonado, e em uma eliminação E2 a água é removida, formando uma ligação dupla e consequentemente um enol; o enol tautomeriza, formando um aldeído. Em seguida, as outras duas hidroxilas ligadas ao anel são protonadas, seja por prototropismo ou a partir de prótons do meio; com a eliminação de duas moléculas de água, o anel furânico, aromático, se forma dando origem ao hidroximetilfurfural.

A grande capacidade de produção agrícola do Brasil e a consequente geração de toneladas de resíduos agrícolas como a palha da cana exige e promove a criação e aprimoramento de técnicas de biorrefinaria, os quais, a partir de métodos térmicos, hidrolíticos, catalíticos e biológicos, permitem um maior aproveitamento e consequente retorno de mão-de-obra, recursos naturais e insumos agrícolas, além do descobrimento de alternativas sustentáveis que rivalizarão com o refino petrolífero, fortalecendo o país no meio técnico-científico e beneficiando cientistas, institutos de pesquisa e em uma escala crescente, toda a sociedade.[1]

FONTES E REFERÊNCIAS:

[1]: “Biorrefinarias”, 2011, Embrapa Agroenergia

[2]: TAMANINI, Carolina; HAULY, Maria; “Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol”, Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 25, n. 4, p. 315-330, out./dez.2004

[3]: “Resinas de troca iônica”, <http://kurita.com.br/index.php/artigos-tecnicos/resinas-de-troca-ionica/>

[4]: JUNQUEIRA, Tassia; “Biorrefinaria, de olho no futuro”, 2016, CNPEM

[5]: GALAVERNA, Renan; PASTRE, Julio; “Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos”, Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1)

[6]: “Hidroximetilfurfural – HMF | molécula da semana”, <http://www.fcencias.com/2014/09/25/hidroximetilfurfural-hmf-molecula-da-semana/>

Figura 1: XILITOL. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2017. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Xilitol&oldid=49078436>>. Acesso em: 19 jun. 2017.

-Figura2: <http://www.mbi.org/mbi-technologies.html> e

http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=6wBR-

NdhBKLcvAOaNdulu6W3JSVwc6UP96kE0MJkaFjXscrbOnRE4H71wvL9qbpfvJ9jgS6cpEyOH
So8xR1Fw==

- Figura 3: 2,5-Furandicarboxylic acid. (2017, August 30). In *Wikipedia, TheFreeEncyclopedia*. Retrieved 23:49, November 15, 2017, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=2,5-Furandicarboxylic_acid&oldid=798053726

- Figura 4: HIDROXIMETILFURFURAL. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2017. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Hidroximetilfurfural&oldid=50250959>>. Acesso em: 24 out. 2017.

- Figura 5: Figura 1, GALAVERNA, Renan; PASTRE, Julio; "Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos", Rev. Virtual Quim., 2017, 9(1)

- Figura 6: MELO, Fernanda; DE SOUZA, Roberto; COUTINHO, Paulo; DE SOUZA, Michèle; "Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose and Glucose Using Ionic Liquids", J. Braz. Chem. Soc. vol.25 no.12 São Paulo Dec.2014