



VI ENCONTRO DA ESCOLA BRASILEIRA DE QUÍMICA VERDE

Biorrefinarias: A matéria-prima
definindo o processo

26 e 27 - Set/2016
CTBE/CNPEM, Campinas-SP



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Sumário

Apresentação	3
Organização	4
Realização e Patrocínio	5
Programação	6
Resumos – Palestrantes	8
Resumos – Alunos	27
Mapa do Campus	56

Site do evento: pages.cnpem.br/quimicaverde

Apresentação

VI Encontro da Escola Brasileira de Química Verde

A Escola Brasileira de Química Verde e o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) promovem o VI Encontro da Escola Brasileira de Química Verde. O evento tem como objetivo discutir temas relacionados ao processamento químico e biotecnológico da biomassa lignocelulósica e suas correntes de processo. O Encontro contempla sessões plenárias e mesas redondas para apresentar e debater as visões da iniciativa privada, governo e academia sobre a temática química verde, além de sessões técnico-científicas e apresentação de pôsteres sobre pesquisas ligadas ao tema.

Tópicos que serão discutidos no evento:

- Iniciativas de apoio e estratégias de governo para o desenvolvimento da química verde no Brasil;
- Processamento físico-químico da biomassa lignocelulósica e o estado das biorefinarias no Brasil;
- Uso de matérias-primas renováveis na estratégia de desenvolvimento das empresas;
- Tecnologias baseadas em bioprocessos.

Pôsteres apresentados por alunos de pós-graduação concorrem ao Prêmio Professor Arikeke Sucupira, que concederá R\$ 5.000,00 em premiação ao melhor trabalho.

CTBE

O Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) realiza pesquisa e desenvolvimento tecnológico de excelência na área de biocombustíveis. Aberto a usuários externos, o Laboratório foi inaugurado em 2010 com o intuito de contribuir para a competitividade brasileira na produção e conversão industrial de biomassas em combustíveis (primeira e segunda geração), eletricidade e compostos derivados da química verde. O CTBE é um dos quatro laboratórios associados ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), que é uma organização social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI)

CNPEM

O Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) é uma organização social qualificada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI). Ele é dedicado à pesquisa sofisticada em materiais, nanociência, ciências da vida, biocombustíveis, física e química. Localizado em Campinas-SP, o CNPEM possui quatro laboratórios referências mundiais e abertos à comunidade científica e empresarial: Luz Síncrotron (LNLS), Biociências (LNBio), Bioetanol (CTBE) e Nanotecnologia (LNNano). Os quatro Laboratórios têm, ainda, projetos próprios de pesquisa e participam da agenda transversal de investigação coordenada pelo CNPEM, que articula instalações e competências científicas em torno de temas estratégicos.

Organização

Coordenador EBQV

Peter Rudolf Seidl – EQ/UFRJ

Comitê Organizador

Maria Teresa Borges Pimenta – CTBE/CNPEM

Sinélia Freitas Azzoni – CTBE/CNPEM

Karen Marabezi – CTBE/CNPEM

Carla Andreia Freixo Portela – CTBE/CNPEM

Caio César Soares – CTBE/CNPEM

Camila Cardoso Rezende – CTBE/CNPEM

Comitê Organizador Local CTBE/CNPEM

Dora Marques

Pâmela Fernandes Machado

Raquel Scatolin

Realização e patrocínio

Realização



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Química
verde

Patrocínio



CRODA



Programação

26 de Setembro

08:00 - 09:00 **Recepção**

09:00 - 09:20 **Abertura**

Paulo Mazzafera – Diretor do CTBE
Peter Rudolf Seidl – Coordenador EBQV

09:20 - 10:10 **Palestra I**

“Lignin biorefinery: From waste to raw-material” – *Roberto Rinaldi (Imperial College, Inglaterra)*

10:10 - 10:30 **Coffee break**

10:30 - 12:30 **Sessão Plenária 1**

Tema: “Integração de processos e produtos de uma biorrefinaria: O caso da cana de açúcar”
 “Valorização de subprodutos do processamento da cana-de-açúcar” – *Antonio Aprígio da Silva Curvelo (Instituto de Química de São Carlos, USP)*
 “Avaliação técnica, econômica e ambiental do processo de produção de butanol integrado a uma biorrefinaria de primeira e segunda geração de cana-de-açúcar” – *Antonio Bonomi (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, CNPEM)*
 “Tratamento Químico e Pirólise Rápida como alternativas tecnológicas para a Conversão de Materiais Lignocelulósicos” – *Ricardo Reis Soares (Faculdade de Engenharia Química, UFU)*
 “Innovation in Renewable Technologies” – *Iuri Gouvea (Braskem)*
 “Renewable Feedstock Based Industry: Needs, Challenges and Opportunities” – *Rubens Maciel Filho (Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP)*
 “Aplicação do conceito de biorrefinaria a estações de tratamento biológico de águas residuárias: o controle da poluição ambiental aliado à recuperação de matéria e energia” – *Marcelo Zaiat (Escola de Engenharia de São Carlos, USP)*

12:30 - 14:00 **Almoço**

14:00 - 16:00 **Sessão Plenária 2**

Tema: “Produtos da agroindústria com potenciais aplicações na indústria química”
 “Tensoativos APE-free derivados de fontes renováveis para a polimerização em emulsão” – *Juliane Pereira Santos (Oxiteno)*
 “Natura e o desenvolvimento de novas matérias-primas com aplicação cosmética a partir de biomassa” – *Renata Rabelo Schefer (Natura)*
 “Biorrefinaria de microalgas” – *Donato Aranda (Escola de Química, UFRJ)*
 “Alternativas tecnológicas de agregação de valor aos resíduos e coprodutos gerados na cadeia produtiva do biodiesel” – *Mônica Damaso (Embrapa Agroenergia)*
 “Thermoplastic starch modification by reactive extrusion: one-step depolymerization/polymerization processing” – *Antonio José Felix de Carvalho (Escola de Engenharia de São Carlos, USP)*

16:00 - 18:00 **Coffee break e Sessão de pôsteres**

27 de Setembro

- 09:00 - 10:10** **Palestra II**
 “Low Cost Cellulosic Biofuels: New Questions, New Answers, and New Paradigms” – *Lee Rybeck Lynd (Dartmouth College, Estados Unidos)*
- 10:10 - 10:30** **Coffee Break**
- 10:30 - 11:30** **Sessão Plenária 3**
 Tema: “Quem banca o risco no aproveitamento de biomassa?”
 “Iniciativas da Finep na Área de Fomento e Instituições de Pesquisa e Programas Descentralizados” – *Edgard dos Santos Rocca (FINEP)*
 “Riscos, Oportunidades e o Financiamento à Pesquisa em Bioenergia” – *Luís Augusto Barbosa Cortez (FAPESP)*
 “Tecnologias verdes: O modelo EMBRAPPII” – *Alvaro J Abackerli (EMBRAPPII)*
 “Resultados do Plano de Apoio ao Desenvolvimento e Inovação da Indústria Química (PADIQ)” – *Martim Francisco (BNDES)*
- 11:30 - 12:30** **Visita às Instalações do CTBE**
- 12:30 - 14:00** **Almoço**
- 14:00 - 15:00** **Palestra III**
 “Recent advances in polymers from renewable resources” – *Alessandro Gandini (INP/Pagora, França e EESC/USP)*
- 15:00 - 16:30** **Sessão Plenária 4**
 Tema: “Valorização de correntes na indústria florestal”.
 “Potencial tecnológico da biomassa florestal como matéria-prima para produtos renováveis” – *Alexandre Bassa (Fibria)*
 “Oportunidades de utilização de folhosas e coníferas nas Biorrefinarias Florestais” – *Marcelo Coelho dos Santos Muguët Soares (Klabin)*
 “Químicos renováveis a partir de biomassa residual: Obtenção de ácidos orgânicos, polióis e novos ingredientes” – *Carolina Maria Machado de Carvalho Andrade (Instituto de Inovação SENAI Biomassa)*
 “Produtos de maior valor agregado obtidos da biomassa florestal” – *Paulo Trevisan (Croda)*
- 15:00 - 16:30** **Sessão paralela (apenas para o comitê avaliador): apresentação oral dos trabalhos de pós-graduação selecionados pelo Comitê Avaliador**
- 16:30 - 17:30** **Coffee break e Sessão de pôsteres**
- 17:30 - 17:45** **Premiação**
 Prêmio Professor Arikerne Sucupira de melhor trabalho apresentado por aluno de pós-graduação no VI Encontro da Escola Brasileira de Química Verde.
- 17:45 - 18:00** **Encerramento**



VI ENCONTRO DA ESCOLA BRASILEIRA DE QUÍMICA VERDE

Biorrefinarias: A matéria-prima
definindo o processo

26 e 27 - Set/2016
CTBE/CNPEM, Campinas-SP

Resumos Palestrantes



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Low Cost Cellulosic Biofuels: New Questions, New Answers, and New Paradigms

Lee R. Lynd
Dartmouth College, USA

Today's technology for producing cellulosic biofuels was not yet cost competitive at \$100/barrel much less recent oil prices. Yet cellulosic biofuels are likely needed in order to achieve a low-carbon economy. There is thus ample incentive to look for new routes to process cellulosic biomass at low cost - and in particular to look beyond the thermochemical pretreatment /fungal cellulase paradigm. Recent data will be presented indicating that anaerobic thermophilic bacteria are decisively more effective than industry-standard fungal cellulase at solubilizing cellulosic biomass under a broad range of conditions. Yet even the best plant cell wall-solubilizing biocatalysts require some assistance in order for lignocellulose to be processed with high yields in a reasonable amount of time.

As an alternative to thermochemical pretreatment, we are investigating physical disruption once fermentation is initiated – termed cotreatment. First-of-a-kind data and analysis will be presented including: a) fermentation in the presence of physical disruption at an intensity sufficient to substantially increase lignocellulose solubilization, b) high extents of solubilization comparable to conventional pretreatment, and c) potential for low energy requirements.

Taking advantage of the outstanding capability of thermophilic anaerobic bacteria to ferment cellulosic biomass without added enzymes requires that metabolic engineering tools be developed and applied to these organisms in order to bring product yields and titers to industrially acceptable levels. The feasibility of consolidated bioprocessing (CBP) will be considered, and recent progress will be described involving the cellulose-fermenting *Clostridium thermocellum* and the hemicellulose-utilizing *Thermoanaerobacterium saccharolyticum*. Perspectives will be offered on the general approach of biotechnology based on host organisms with phenotypes that are too hard to move, exemplified by CBP using naturally cellulolytic microbes.

Valorização de subprodutos do processamento da cana-de-açúcar

Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Instituto de Química de São Carlos – USP

Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CNPEM

O aproveitamento integral da cana-de-açúcar é decisivo para a sustentabilidade do processo de produção de açúcar e etanol. O bagaço de cana-de-açúcar é o principal subproduto deste processamento e é em grande parte como combustível em caldeiras de produção de vapor e energia elétrica. Ainda que economicamente viável, esta destinação inviabiliza a utilização do bagaço em processos de obtenção de combustíveis líquidos e outros produtos de interesse para a indústria química.

A conversão dos compostos presentes nas paredes celulares da cana-de-açúcar em produtos de maior valor agregado expande a limitada visão de biorrefinaria presente na produção de açúcar e etanol de primeira geração. A implantação de processo de fracionamento da cana-de-açúcar (e/ou do bagaço de cana-de-açúcar) permite o estabelecimento de várias correntes de produção, necessárias para o estabelecimento efetivo da biorrefinaria da cana-de-açúcar.

O fracionamento da biomassa vegetal, e da cana-de-açúcar em particular, pode envolver processos físicos e/ou químicos e/ou biológicos. A extensão do fracionamento deve ser considerada em função dos rendimentos e pureza dos produtos desejados, bem como deve minimizar a geração de subprodutos de baixo valor agregado. A extensão dos processos de fracionamento deve estar associada a quantidade de produtos desejados a partir de uma dada doente vegetal. Processos que visam apenas poucos produtos derivados podem ser realizados sem a realização de fracionamento prévio. A diversificação de produtos, base para uma efetiva biorrefinaria da cana-de-açúcar, deve ser associada com processos extensivos de fracionamento.

Tratamento Químico e Pirólise Rápida como alternativas tecnológicas para a Conversão de Materiais Lignocelulósicos

Ricardo Reis Soares

Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

Atualmente, a biomassa é uma das principais alternativas de matéria-prima para produção de combustíveis, insumos químicos, energia - bioeletricidade; ou seja, de produtos que obtemos hoje quase que exclusivamente do petróleo e gás natural. Assim, será apresentada alternativas para a conversão da biomassa lignocelulósica em baseadas na pirólise rápida e no pré-tratamento.

Innovation in Renewable Technologies

Iuri Estrada Gouvêa

Innovation in Renewable Technologies – Braskem – Campinas, SP- Brazil

For over 100 years plastic has been a part of our lives. To us, at Braskem, promoting innovations in a century-old product and discovering new processes and solutions to make the world more sustainable is a great source of pride. Today, we are the largest thermoplastics resin producer in the Americas and the world's leading biopolymer producer. And we continue to work hard to promote continuous innovation in our day-to-day activities. Attesting to this relentless pursuit of innovation is the fact that last year alone we filed 112 patent applications, or 80% more than in 2012. Our constant efforts were recognized by the magazine Fast Company, which selected Braskem as one of the 50 most innovative companies of 2014. We are proud to be listed alongside companies like Google, Twitter and Netflix, and even prouder of our obsession for innovation. In our talk, we will emphasize that this recognition was the result of our research into products made from renewable resources, especially our Green Plastic and our innovative process of transforming sugarcane ethanol into ethylene. To support our efforts, Braskem has invested in one of the most advanced Biotechnology laboratories in South America: an 800m² facility in Campinas (Brazil) with a multidisciplinary team in a variety of areas, including molecular biology/metabolic engineering, enzymology, bioinformatics, chemical engineering, fermentation and downstream processes. Going forward into other markets, the company has also signed an agreement for the joint development of a fermentation-based route to Butadiene with Genomatica (2013) and to isoprene with Amyris and Michelin (2014).

Renewable Feedstock Based Industry: Needs, Challenges and Opportunities.

Rubens Maciel Filho

Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

The interest in bio-based production of fuels of chemicals tends to increase with the concern about exhaustion of fossil fuels in future, oscillation in oil prices and environmental issues. In fact, scientific world meetings make clear that policies for renewable energy and chemicals are essential to achieve sustainable development in a broad sense. Environmental protection, job creation, alleviation of external debts in developing countries and security of supply are some of the key issues to mention. There is a relationship between human development and available energy and the world demand will required much more than the fossil based fuels may provide. Nowadays around 3.5% of the world's energy matrix comes from biomass, which means bioenergy in the form of liquid biofuels, bioelectricity and biogas. It is expected that this contribution reaches almost 10 times more by 2050 with positive consequences in the reduction of greenhouse gas emissions.

In order to become bio-based fuels, chemicals and energy economically efficient several routes of conversion are available with different stages of maturity and it is clear that necessary issues have to be addressed to reach the desired competitiveness. Bearing this in mind, in this presentation is proposed an integrated process based on sugar cane as feed stock that makes full use of the raw material leading to a process with Zero CO₂ emissions and no disposal streams. This allows to maximize the productivity of bioethanol and chemical from sugar-cane molasses, bagasse and straw, which give rise to increase the portfolio of products from different conversion routes. Many opportunities may be seen ranging from chemicals to commodities up high added value chemicals and polymers. This challenging integrated process has the major appeal of not emitting CO₂ and makes the best use of the carbon-containing material for producing ethanol, bioenergy and chemicals turning it, when technically and economically feasible, in a milestone for improving biomass conversion competitiveness.

Aplicação do conceito de biorrefinaria a estações de tratamento biológico de águas residuárias: o controle da poluição ambiental aliado à recuperação de matéria e energia

Marcelo Zaiat

Escola de Engenharia de São Carlos, USP

A aplicação do conceito de biorrefinaria a uma estação de tratamento biológico de águas residuárias, com geração de biocombustíveis e de produtos de alto valor agregado, se apresenta atualmente como um grande desafio para cientistas de diversas áreas. Tal concepção se baseia no emprego de reatores anaeróbios como unidades principais da estação, principalmente pelo fato desse processo ter como produtos finais uma grande variedade de ácidos orgânicos e solventes na fase líquida, além de hidrogênio e metano na fase gasosa. Nessa nova abordagem, águas residuárias predominantemente orgânicas são as matérias-primas do processo e a estação de tratamento, com seus equipamentos e reatores, constituem a rede de instalações para geração de produtos e subprodutos de alto valor agregado. Muitos desafios devem ser superados com essa nova concepção a começar pelas baixas concentrações de matéria orgânica encontradas em águas residuárias o que leva a geração de produtos também em baixas concentrações. A esse desafio se soma a complexidade da composição das águas residuárias, com variações temporais e espaciais. O uso de culturas microbianas mistas, embora seja uma grande vantagem para a biotecnologia anaeróbia, passa a ser um outro desafio para a concepção de biorrefinaria já que o controle do processo pode se tornar difícil. Para superar esses desafios, pesquisas devem ser realizadas com o objetivo de estabelecer os fundamentos de uma biorrefinaria alimentada com águas residuárias que gere energia e materiais de alto valor agregado além de cumprir com sua função principal de mitigação dos impactos ambientais de lançamento de despejos líquidos no ambiente.

Potencial tecnológico da biomassa florestal como matéria-prima para produtos renováveis.

Alexandre Bassa

Fibra

Existe uma tendência global de substituição de produtos petroquímicos por seus correspondentes produzidos a partir de rotas renováveis. A indústria de base florestal, produtora de biomassa, é importante player nesse processo de desenvolvimento, atuando não somente como um potencial fornecedor de matérias-primas renováveis para indústrias químicas interessadas em produzir produtos sustentáveis como também um desenvolvedor e provedor de tecnologia. O Brasil possui alguns fatores que conferem uma potencial vantagem competitiva para indústrias de base renovável aqui instaladas, por exemplo, disponibilidade de matéria-prima lignocelulósica de qualidade e não edível (não alimentar) talvez seja o mais relevante. A situação da silvicultura brasileira e as condições e demandas do mercado mundial exigem busca de novos produtos baseados em processos e tecnologias inovadoras. O uso integral da biomassa florestal, incluindo seus resíduos no campo e outros gerados nas indústrias trará maior sustentabilidade e rentabilidade para toda a cadeia de valor produtiva que a viabiliza. A integração de várias rotas de processamento da indústria existente com novos processos de produção dará origem a biorrefinarias, que conceitualmente têm sido apontada como uma alternativa mais promissora de aproveitamento da biomassa e integração energética dentro de uma única unidade fabril. As biorrefinarias integrarão rotas bioquímicas, químicas, termoquímicas e físicas, garantindo um novo portfólio de produtos em relação ao que atualmente se consegue com a mesma matéria-prima, entre eles: bio-óleo, bioquímicos, resinas fenólicas, syngas, a lignina, nanocelulose etc., são potenciais substitutos dos atuais materiais de origem fóssil usados pela indústria química e petroquímica.

Oportunidades de utilização de folhosas e coníferas nas Biorrefinarias Florestais

Marcelo Coelho dos Santos Muguet Soares
Klabin

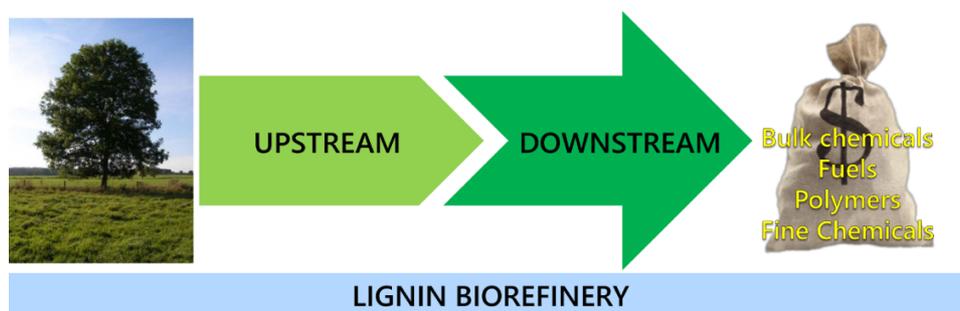
A Klabin, fundada em 1899, é a maior produtora e exportadora de papéis do Brasil. Atualmente é líder na produção de papéis e cartões para embalagens, embalagens de papelão ondulado e sacos industriais, além de comercializar madeira em toras. É também a única do país a fornecer simultaneamente ao mercado celulose de fibra curta (Eucalipto), celulose de fibra longa (Pinus) e celulose fluff. Por ser a única empresa de grande porte no Brasil a possuir florestas plantadas de Pinus, esta se torna uma vantagem única no design de rotas de biorrefinarias. Devido à composição química diferenciada, as coníferas podem oferecer certa competitividade em frente às rotas de biorrefinaria de folhosas. Este trabalho objetiva abordar de forma abrangente o potencial de utilização de folhosas versus coníferas em biorrefinarias florestais.

Lignin biorefinery: From waste to raw-material

Roberto Rinaldi

Department of Chemical Engineering, Imperial College, London, SW7 2AZ, United Kingdom
 rrinaldi@imperial.ac.uk

Early-stage Catalytic Conversion of Lignin ('ECCL') constitutes the backbone of emerging processes for fractionation of lignocellulose, designed for reducing the molecular weight (M_w) and the molecular diversity of the biorefinery's lignin streams. In practice, cooking lignocellulose in the presence of a hydrogenation catalyst and an H-donor solvent enables further depolymerisation of reactive lignin oligomers (released from the lignocellulose matrix by solvolysis) and their 'passivation' via reductive processes.^[1] Therefore, through ECCL, lignin is simultaneously extracted and deeply depolymerised rendering monocyclic phenols at high (individual) yields. In light of current progress, it is useful to divide the process chains for lignin valorisation into two categories of catalytic process: (1) *upstream biorefining* and (2) *downstream processing* (Scheme 1).^[1]



Scheme 1. A new scheme for lignin biorefining.^[1]

In Catalytic Upstream Biorefining (CUB), heterogeneous catalysis is employed in the fractionation process, rendering low M_w streams tailor-made for subsequent catalytic upgrading to achieve high efficiency in terms of energy and carbon balance.^[2] This categorisation of processes mirrors the matter flow found in the petrochemical industry, which first performs the catalytic cracking of crude oil (*upstream*), generating different intermediate fractions that are subsequently transformed into value-added products (*downstream*).

We introduced a CUB process based on ECCL through H-transfer reactions catalysed by Raney Ni.^[3] This approach renders a lignin stream obtained as a viscous oil, comprising up to 60 wt% phenolic compounds with $M_w < 250$ Da. The remaining oil fraction (40%) is mainly composed of lignin oligomers, and as minor products, holocellulose-derived polyols and lignin-derived species of high M_w (2-15 kDa).^[3] Simultaneously, the process yields a holocellulose pulp with low content of residual lignin (<3-5%). Regarding the downstream processing of both fractions, we reported that the lignin oil can easily be upgraded into cyclohexanols and cycloalkanes through further H-transfer reactions catalysed by Raney Ni at temperatures as low as 160 °C.^[3] In turn, the pulp can be converted through enzymatic hydrolysis, rendering high yields of C₅ and C₆ sugars (respectively, 55% and 45% after 24 h, for pulps produced at 200 °C).^[3]

In this communication, we compare our latest results of downstream catalytic processing starting with lignin^[4] and with lignin oil,^[5] demonstrating the advantages of ECCL-based strategies for future lignin research.

References

- 1.R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) doi:10.1002/anie.201510351
- 2.R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 8559-8560.
- 3.P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 8634-8639.
- 4.X. Wang, R. Rinaldi, *Catal. Today* (2016) doi:10.1016/j.cattod.2015.11.047
- 5.G.-H. Wang, Z. Cao, D. Gu, N. Pfänder, A.-C. Swertz, B. Spliethoff, H.-J. Bongard, C. Weidenthaler, W. Schmidt, R. Rinaldi, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) doi:10.1002/anie.201511558

TENSOATIVOS APE-FREE DERIVADOS DE FONTES RENOVÁVEIS PARA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Juliane Pereira Santos, Robson André Pagani, José Augusto Giusti Zacharias, Luis Henrique de Freitas, Servaas Engels, Silmar Bálsamo Barrios e Nádía Andrade Armelin
Oxiten

Alquilfenóis etoxilados (APE) são tensoativos amplamente empregados em polimerização em emulsão em virtude da sua ótima relação custo-benefício. É conhecido que tensoativos APE apresentam cinética de biodegradação lenta e os metabólitos provenientes dessa biodegradação são tóxicos para espécies marinhas. Preocupações crescentes com a poluição ambiental têm motivado o desenvolvimento de formulações de tintas, vernizes e adesivos mais amigáveis ao meio ambiente. Normalmente, os látices usados nessas formulações são polimerizados com tensoativos APE-free. Os tensoativos aniônicos e não-iônicos derivados de álcoois graxos são potenciais substitutos de tensoativos APE em polimerização em emulsão e em formulações de tintas, vernizes e adesivos.

A Oxiten que é única empresa integrada em álcoois graxos da América Latina, produzidos em sua planta oleoquímica localizada em Camaçari-Bahia, desenvolveu uma linha de tensoativos aniônicos e não-iônicos APE-free que possibilita controlar o tamanho, a estabilidade das partículas de látices estireno-acrílico ao longo da polimerização, além de formar baixo teor de coágulo no reator e permitir o desenvolvimento de látices com alto teor de sólidos.

Os látices polimerizados usando os tensoativos APE-free derivados de álcoois graxos apresentam estabilidades eletrostática e estérica similares aos látices convencionais polimerizados com tensoativos APE e permitem formular tintas com elevada resistência à abrasão úmida.

Natura e o desenvolvimento de novas matérias-primas com aplicação cosmética a partir de biomassa.

Renata Rabelo Schefer
renataschefer@natura.net
Natura

A inovação está no centro da criação de valor para a Natura e permeia todos os pilares estratégicos da companhia sendo, portanto, essencial para que a empresa cumpra com a sua aspiração de ser agente de transformação da sociedade e, por consequência, ter também um modelo de negócios bem-sucedido em longo prazo. No que tange ao desenvolvimento sustentável, a Natura prioriza não somente as iniciativas que estimulem a geração de trabalho, mas também aquelas que promovem a conservação ambiental. Nas comunidades rurais fornecedoras de ativos da biodiversidade, a Natura apoia o desenvolvimento de novas cadeias produtivas aliando produção, geração de renda e eficiente uso de recursos naturais. Boa parte das matérias-primas vegetais utilizadas pela Natura é obtida a partir de plantas da biodiversidade brasileira, sendo este um diferencial da empresa nos seus mercados e uma estratégia que vem mostrando grande sucesso como estímulo à valorização, preservação e uso sustentável de recursos naturais no país.

"Biorrefinaria de Microalgas"

*Donato Aranda
Escola de Química/UFRJ*

A liderança do Brasil na produção e uso dos biocombustíveis ganhou força com o advento do biodiesel. Em menos de dez anos, quatro bilhões de litros, mais de quarenta usinas e uma competitividade de preços com o diesel fóssil permitiram que a legislação vigente promova o aumento sistemático do consumo desse biocombustível nos próximos anos. A produção baseada majoritariamente na monocultura da soja pode ameaçar esse crescimento e os questionamentos de sustentabilidade. As microalgas podem ser uma alternativa interessante para o suprimento de biodiesel ou mesmo do bioquerosene. Por outro lado, a riqueza de metabólitos de alto valor agregado, torna natural a abordagem de uma biorrefinaria de microalgas gerando não apenas biocombustíveis mas diversos outros co-produtos. A produção em tanques fechados, não-transparentes, iluminados por concentradores solares e fibras óticas traz competitividade na produção. Estratégias específicas de ruptura celular e conversão catalítica permitem gerar cosméticos, insumos alimentícios e até biocombustíveis de microalgas.

Alternativas tecnológicas de agregação de valor aos resíduos e coprodutos gerados na cadeia produtiva do biodiesel

Mônica Caraméz Triches Damaso
Embrapa Agroenergia

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biodiesel. A produção nacional em 2015 cresceu 15% em relação a 2014, atingindo cerca de 3,9 bilhões de litros. Este panorama foi fortemente influenciado pelo aumento da mistura de biodiesel ao diesel para 7% (B7), ocorrido no final de 2014. A tendência de aumento da mistura deve continuar, pois segundo informações do governo, até 2019 o país terá o B10. Embora este aumento tenha efeito importante na balança comercial brasileira, em virtude da redução da importação de diesel fóssil, em contrapartida ocorre um aumento da quantidade de resíduos e coprodutos gerados ao longo da cadeia produtiva do biocombustível. Portanto, a sociedade precisa desenvolver novas tecnologias que visem transformar estes materiais em produtos de valor agregado, para deixarem de ser problemas e se tornarem soluções. A Embrapa Agroenergia e parceiros têm focado seus desenvolvimentos no uso integral da biomassa, dentro do conceito de biorrefinaria. Neste sentido, estão sendo desenvolvidos trabalhos visando à obtenção de ração animal, alimentos e enzimas, a partir de tortas e farelos gerados na produção do óleo vegetal e compostos de interesse industrial, como químicos, a partir da glicerina bruta obtida durante produção do biodiesel.

Thermoplastic starch modification by reactive extrusion: one-step depolymerization/ polymerization processing

Antônio José Felix de Carvalho

1Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil

Thermoplastic starch (TPS) is often produced by extrusion of native starch in the presence of plasticizers which in general are polyhydric alcohols such as glycerol and glycols. TPS gained importance in the field of biodegradable polymer due to its relative low cost and biodegradability [1]. Despite these advantages, TPS shows poor mechanical properties and high water sensitivity that limit its use for most applications. Several strategies have been used to overcome these drawbacks such as its blending with other polymers, addition of fillers and reinforcements to produce composites and its chemical modification [1].

Of particular importance are the methods for chemical modification of starch in the melt state by reactive extrusion (REX) [2]. In reactive extrusion, chemical reactions take place during the processing of the melt. The reactant can be added at several stages of the process; it is possible, at the same time, to remove volatile by-products of the reaction and to introduce reactants at points along the extruder and combining zones of melting, transport, low pressure and high pressure/shear zones. REX of starch and thermoplastic starch has been reviewed recently [2 – 6]. Since starch is a high hydroxyl-functional polymer most chemical modification methods involve reactions with hydroxyl groups and the other hydroxyl containing materials present during processing, such as water and most hydroxyl-functional-plasticizers and. However, as the starch hydroxyls show a high nucleophilic character with respect to water, its reaction is favored in place of water [2]. The most common reactions with starch during REX allows its esterification and formation of polyurethanes [2]. The use of REX for starch modification presents the advantage that it can be performed at the same step as the desestructuration of starch, decreasing costs and minimizing starch degradation.

In this work, we report a study of chemical modification of thermoplastic starch by a single-step reactive extrusion where depolymerization of starch was followed by its polymerization giving rise to a new material. The ensuing materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray diffraction, water absorption tests, high-performance size exclusion chromatography (HPSEC) and tensile-stress mechanical tests.

Depolymerization and re-polymerization was performed by processing directly starch (11 wt% moist), glycerol, citric acid (CA) and 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI). CA causes some esterification [7] and extensive chain scission due to starch hydrolysis [8, 9] which reduces dramatically starch molecular weight. The product, a mixture of citric acid, glycerol and low molar mass starch was polymerized with MDI to produce a hydroxylated polyurethane. The extruder temperature zones were 110, 130, 130 and 110 °C from feeding to die at a screw rotation of 30 rpm. The glycerol/starch proportion was 70:30 w/w. The citric acid and MDI were added in proportions of 1.5 and 5/10 wt %, respectively, both based on TPS 70/30. The process was conducted in a single screw extruder with a specially designed screw with an intensive mixing zone and two plasticization zones. MDI in general react only at higher temperatures after starch hydrolysis so that the process can be considered a two step process. The ensuing material shows a new structure since starch fragments and also glycerol moieties will be combined by reaction with MDI. Polymerization reaction was followed by FTIR to confirm the formation of urethane linkages (absorption band at 1725 cm⁻¹) and the decrease in –OH band at 1650 cm⁻¹.

The mechanical properties of CA-modified-TPS was very distinct from the pure TPS and MDI/AC-modified-TPS which confirmed the occurrence of chain breaking due to depolymerization followed by the polymerization with the formation of urethane linkages. As it is possible to see in Table 1, the use of MDI as a polymerization reagent increases the modulus, tensile strength and elongation of TPS with respect to AC-modified-TPS. The tensile strength and elongation at break shows the higher values even when compared with non modified TPS.

Table 1 - Data for modulus, tensile strength and elongation at breaking of TPS processed in absence of CA and MDA and with CA or MDI and CA plus MDI

Sample Identification	Young modulus (MPA)	Tensile strength (MPA)	Elongation at break (%)
TPS	45 ± 8	3.5 ± 0.2	35 ± 5
TPS + 1.5 AC	7 ± 1	0.6 ± 0.05	10 ± 1
TPS + 1.5%AC/5%MDI	34 ± 2	5 ± 0.1	85 ± 5
TPS + 1.5%AC/10%MDI	43 ± 5	5.1 ± 0.1	80 ± 5

It was observed a reduction on water absorption of modified TPS around 15% and the decrease in the B-type crystallinity, which also confirm the formation of a new material due to the cooperative action of AC and MDI.

The possibility of controlling the process by depolymerization and polymerization reactions allows a large range of TPS to be produced with tunable physical and chemical properties opening new possibilities for TPS and its blends.

Acknowledgment: This work was supported by the State of São Paulo Research Foundation (FAPESP).

References

1. A.J.F. Carvalho, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. M. N. Belgacem and A. Gandini, Elsevier, The Netherlands, 2008, Chap. 15 pp. 321-341.
2. Graeme Moad, *Chemical modification of starch by reactive extrusion*, *Prog. Polym. Sci.* 201136 () 218–237
3. F. Xie, L. Yu, H. Liu, *Starch/Stärke*, Vol. 58, p. 131, 2006.
4. S. Kalambur, S. S. H. Rizvi, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 96, p. 1072, 2005.
5. S. Kalambur and S. S. H. Rizvi, *J. Plastic Film Sheeting*, Vol. 22, p. 39, 2006.
6. J.M. Raquez, R. Narayan, and P. Dubois, *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 293, p. 447, 2008.
7. R. Shi, Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, W. Tian. *Carbohydrate Polymers*. 69, 748-755 (2007).
8. A. J. F. Carvalho, M. D. Zambon, A. A. S. Curvelo, A. Gandini. *Carbohydrate Polymers*, 62, (2005) 387-390.
9. A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, A. Gandini, *Industrial Crops and Products*, 21, (2005) 331-336.

Químicos renováveis a partir de biomassa residual: Obtenção de ácidos orgânicos, polióis e novos ingredientes

Carolina Andrade
SENAI

O Brasil um país com grande potencial para gerar biomassas renováveis, devido a diversos aspectos ambientais. Neste sentido, é de suma importância estarmos alertas para aproveitar todo este potencial de obtenção de químicos renováveis passíveis de serem utilizados em diversos ramos do mercado, incluindo os setores de papel e celulose, cosmético e alimentício. Os conceitos de biorrefinaria e química verde enfocam o aproveitamento de coprodutos e de resíduos dos processos de conversão da biomassa de modo que se tenha cadeias de valor similares àquelas dos derivados do petróleo, porém com menor impacto ao meio ambiente. Estas cadeias de valor devem contemplar sistemas integrados e sustentáveis, levando em conta aspectos ambientais e energéticos, como a produção de produtos químicos, biocombustíveis, energia elétrica, dentre outros. Neste sentido, é de extrema importância o desenvolvimento de químicos renováveis a partir de correntes de processamento florestal, pois, além destes contribuírem com a possibilidade de substituição parcial de compostos de origem fóssil por renováveis, eles também agregam valor à cadeia dando maior sustentabilidade aos processos que envolvem a utilização e transformação de biomassa.

Avaliação técnica, econômica e ambiental do processo de produção de butanol integrado a uma biorrefinaria de primeira e segunda geração de cana-de-açúcar

Antonio Bonomi

Laboratório de Ciência e Tecnologia do Bioetanol – CTBE

A utilização de materiais lignocelulósicos para obtenção de produtos químicos tem grande potencial no sentido de viabilizar a produção de etanol de 2ª geração (etanol celulósico). A fermentação da glicose, obtida por meio da hidrólise enzimática, pode ser realizada usando a mesma levedura do processo de produção de etanol de 1ª geração; no entanto, esta levedura não possui habilidade natural de assimilar xilose, proveniente da fração hemicelulósica, para a produção de etanol. Além disso, a fermentação da xilose é dificultada pela presença de inibidores gerados no pré-tratamento.

Sendo assim, o desenvolvimento de cepas robustas que possam produzir etanol e/ou outros produtos químicos a partir de xilose com alta produtividade é ainda um desafio. Dentre os possíveis produtos, o n-butanol destaca-se pelo seu preço atrativo como insumo químico e pelo seu maior conteúdo energético, sendo um potencial substituto ou complemento do etanol como combustível.

Neste contexto, avaliou-se o processo de produção de butanol a partir de xilose, integrado a uma biorrefinaria de 1ª e 2ª geração de cana-de-açúcar, usando a Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar (ferramenta de simulação e avaliação desenvolvida pelo CTBE). Com base em análises de sensibilidade, foram determinadas as condições técnico-econômicas que resultam em maior rentabilidade do processo.

Recent Advances in Polymers from Renewable Resources

Alessandro Gandini
INP/Pagora, França e EESC/USP

Research and development related to polymers from renewable resources have witnessed a spectacular development from the beginning of this millennium, with a progressively deeper and wider involvement of both academia and industry. This lecture aims at providing a succinct “state of the art” of this exciting field through a number of examples of recent advances, including contributions from my research groups. Two main approaches are discussed, namely:

The chemical modification of natural polymers. This topic covers the synthesis and characterization of novel materials and composites arising from the surface, in-depth and bulk transformation of cellulose fibers, including nanofibers, chitosan, starch, lignin and natural rubber.

The synthesis and polymerization of monomers derived from renewable resources. The variety of such monomers and macromonomers has already reached a remarkably wide spectrum and is increasing incessantly. The examples provided in this context deal with small molecules derived from sugars and polysaccharides, lignin, and larger structures derived from vegetable oils. Particular emphasis is placed on furan monomers and furan chemistry, which provide a new class of polymer chemistry, including the application of structure-specific mechanisms like the Diels-Alder click reaction. Additionally, the peculiar properties of some of these new macromolecular materials, such as poly(lactic acid), other polyesters, polyamides and polyurethanes, are highlighted to show, among other features, their unique applications, e.g. recyclability and self-mendability.



VI ENCONTRO DA ESCOLA BRASILEIRA DE QUÍMICA VERDE

Biorrefinarias: A matéria-prima
definindo o processo

26 e 27 - Set/2016
CTBE/CNPEM, Campinas-SP

Pôsteres



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



Desenvolvimento sustentável da indústria têxtil e de confecção

Adriana Karla Goulart¹, Ana Karolina Muniz Figueredo¹, Peter Rudolf Seidl¹

¹ Escola de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil E-mail: pseidl@eq.ufrj.br

Cerca de 8000 tipos de produtos químicos são utilizados na fabricação de fibras têxteis, o que torna esta cadeia de produção uma das mais poluidoras do mundo. Por isso, desde a Conferência Rio+20 realizada em 2012 é crescente a aplicação dos conceitos de sustentabilidade na indústria têxtil e de confecção. Este resumo bibliográfico contempla, portanto, as iniciativas desenvolvidas pelo setor têxtil para desenvolver processos verdes que visam: a geração e consumo de energia limpa e renovável; a preservação ambiental; a substituição de recursos escassos, tóxicos e não-renováveis; a criação de empregos e a melhora dos níveis de desenvolvimento humano no cultivo das matérias-primas e na região industrial; maior produtividade e otimização das condições operacionais; a redução do uso de materiais, do consumo de água e da geração de efluentes e resíduos com a atribuição de significados e funcionalidades inovadoras ao material descartado. A perspectiva para os empreendimentos que estão apostando no nicho da sustentabilidade tem sido de crescimento, boa aceitação e pouca concorrência, principalmente, no mercado externo, cujas legislações de segurança são cada vez mais rigorosas quanto a imposição do alinhamento entre o desenvolvimento econômico, à responsabilidade social e à preservação do meio ambiente e da saúde humana ao longo de todo o ciclo de vida do produto. As etapas cujo impacto ambiental é crítico e, conseqüentemente, estão recebendo os maiores investimentos em PD&I estão relacionadas ao uso de matérias-primas recicladas, renováveis ou naturais com certificação quanto à sustentabilidade da sua origem, o desenvolvimento de novos processos de produção químicos e bioquímicos e de técnicas inovadoras de tingimento e lavagem das fibras têxteis.

Desenvolvimento sustentável: uma abordagem pela análise do ciclo de vida

Adriana Karla Goulart¹, Adriano Fraga¹, Fernando Lago¹, Flávia Drummond¹, Isabela Fernandes¹, Maurício Maturana¹, Peter Rudolf Seidl¹

¹ Escola de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil E-mail: pseidl@eq.ufrj.br

Os debates em torno da preservação ambiental alcançaram o grande público quando todos os países passaram a sofrer algum impacto com o acúmulo da poluição ambiental e o aquecimento global, independentemente de terem contribuído ou não para a sua geração. Os conceitos de sustentabilidade decorrem das tentativas corporativas, acadêmicas e empresariais para alinhar o desenvolvimento social, ambiental e econômico com a qualidade de vida e o bem-estar da sociedade, tanto presente quanto futura. A Indústria Química é um exemplo desta mudança através da tendência da implantação dos Princípios da Química Verde para o desenvolvimento de produtos e processos químicos ecologicamente corretos, que reduzam ou eliminem o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Sendo assim, o resumo contemplará as normas, ferramentas e indicadores usados pelas indústrias químicas para identificar em toda a sua cadeia produtiva quais etapas consomem mais água, energia e recursos, quais são responsáveis pela maior geração de efluentes e emissões, quais manuseiam algum tipo de agente tóxico, entre outros parâmetros de impacto ambiental e eficiência técnica e econômica. As métricas verdes são fundamentais para determinar o comprometimento do setor químico com a sustentabilidade dos seus processos e para direcionar seus investimentos em PD&I. Entretanto, os resultados gerados não são muito confiáveis, pois divergem muito quanto a metodologia de análise aplicada por cada autor e quanto as informações de entrada dos cálculos, que são comumente estimadas por não haver uma base de dados global e nacional consolidada.

Produtos de inovação do PVC

Aline Corecha Santos, Izael Pinho dos Santos, Márcio Franck de Figueiredo, Roberta da Silva Brito, Carmen Gilda Barroso Tavares Dias.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1 – Guamá, 66075-110 Belém-PA, Brasil.

O Policloreto de Vinila (PVC) é um polímero que tem como matérias-primas o cloro e o etileno. O primeiro é obtido da eletrólise da água do mar e o segundo pode ser de recurso renovável processado em indústria química pela *Green Route* e obtido em biorefinarias. Tais matérias-primas permitem a obtenção de PVC verde que atende ao ciclo natural da matéria, pois após sua utilização pode voltar ao processo de produção iniciando novamente o ciclo de vida e manter as condições de renovação ambientais. Nesse contexto, optou-se neste trabalho recuperar PVC rígido e flexível pelo método de solubilização a fim de se obter filmes e partículas para confecção de produtos técnicos e assim contribuir com o aumento do seu ciclo de vida. As amostras foram solubilizadas em metil-etil-cetona para a obtenção de filmes poliméricos, e quando se desejou obter partículas, a solução polimérica foi resfriada e adicionada a ela não-solvente para ocorrer a precipitação de partículas. Os produtos obtidos por exibirem grande interação com as cargas nele contidas permitiram que fossem utilizados para a estruturação de manta de fibra de açaí com característica termo acústica (LDF – patente PI1002013/6 e MU9001020-5), a obtenção de placas de fibras vegetais com baixa densidade (LDF), a obtenção de filmes flexíveis carregados com CaCO_3 recuperado de conchas de ostras e a obtenção de corpos rotomoldados. Estes resultados confirmam o PVC como um material que atende aos requisitos do desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: PVC, solubilização, filme polimérico, precipitados.

Butanol production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate mixed with molasses

Ana Maria Zetty^{1,2}, Rafael Alves², Sindelia Freitas², Adriano Pinto Mariano¹, Rubens Maciel Filho¹

¹ School of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Brazil

² Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE), Brazil

In the 2G ethanol production from sugarcane bagasse (SCB), the pentose sugars (C5) cannot be metabolized by the traditional *Saccharomyces cerevisiae*. Among several possibilities of using C5 as feedstock, the conversion to n-butanol, a superior biofuel, has recently received increasing attention. Butanol is produced naturally in the Acetone-Butanol-Ethanol fermentation by solventogenic *Clostridium*, capable of metabolizing C5 and other variety of substrates. However, clostridia are very sensitive to inhibitors generated in the biomass pretreatment. As such, we hypothesized that the addition of sugarcane molasses (SCM) to the bagasse hemicellulose hydrolysate (HH) may be an efficient strategy to circumvent the inhibitors challenge. Hence, fermentations with *C.saccharoperbutylacetonicum* DSMZ1492 were conducted having different amounts of SCM added to the HH. Initial sugar concentration was 30 g/L and sugars ratios (C12:C5) varied from 0% to 25, 50, 75, and 100%. After 30 h of fermentation, the best results in terms of butanol concentration (6.1 g/L) and yield ($Y_{p/s} = 0.24$) were obtained when 75% of the sugars were from the SCM. When the HH was concentrated by rota-evaporation (from 15 to 52 g/L), butanol concentration and $Y_{p/s}$ increased to 7.8 g/L and 0.27, respectively, as result of a volatile inhibitors removal. Non concentrated HH (enriched with pure xylose) was also fermentable, producing 5.85 g/L of butanol and $Y_{p/s}$ 0.22. Consequently, this study shows that the addition of SCM at high ratios promotes the conversion of concentrated C5 liquors into biobutanol at higher yield and productivity levels.

Biorrefinaria do bagaço de cana-de-açúcar: avaliação sistemática dos efeitos dos parâmetros ultraestruturais e da composição química na obtenção das correntes de processo

Beatriz S. Santucci^{a,b}, Antonio A. S. Curvelo^{a,b}, Maria T. B. Pimenta^a.*

^aLaboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE). Campinas, São Paulo, Brasil;

^bInstituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, Brasil.

O bagaço é o maior excedente agroindustrial produzido no Brasil, encorajando o seu uso como matéria-prima renovável para a produção de commodities, blocos químicos e materiais de alto valor agregado. Entretanto, a complexidade ultraestrutural desta biomassa lignocelulósica dificulta o fracionamento dos componentes macromoleculares. Visando compreender separadamente os efeitos da composição química e dos parâmetros ultraestruturais das fibras na acessibilidade enzimática, este trabalho propõe o uso de diferentes métodos de processamento físico-químico e mecânico para a modificação da parede celular. Primeiramente estudaram-se os efeitos das condições e do tipo de processamento físico-químico no fracionamento dos macrocomponentes e, conseqüentemente, na composição das correntes de processo. Realizou-se o estudo cinético do fracionamento das fibras de bagaço segundo três rotas de processamento químico (hidrotérmico, organossolve e hidrotérmico seguido de organossolve), caracterizando-se quimicamente os resíduos sólidos e os licores de reação gerados. Além disso, avaliou-se o efeito dos teores de cada macrocomponente no rendimento de açúcares obtido por hidrólise enzimática do material sólido. Posteriormente, estudou-se o efeito de três tipos de processamento mecânico, em refinador de discos Bauer, moinho Jokro e moinho criogênico; a performance destes tratamentos foi avaliada utilizando-se amostras de bagaço de diferentes composições químicas em diferentes graus de refino. As modificações provocadas na ultraestrutura foram avaliadas por distribuição das dimensões das fibras, teor de elementos finos, distribuição e área de poros, parâmetros cristalográficos e cristalinidade, confrontando-se com o resultado do rendimento de açúcares obtido por hidrólise enzimática. Por meio de análise de componentes principais (PCA) foi possível determinar quais dos parâmetros ultraestruturais ou teores de macrocomponentes possuem maior influência na acessibilidade enzimática da biomassa lignocelulósica.

Designing tailored recombinant cocktails using a multi-clone *Escherichia coli* platform.

Bianca Consorti Bussamra^{a, b*}, Mateus Ribeiro Silva^a, Danilo Semedo Gomes, Daniela Alves Ribeiro, Carla Andreia Freixo Portela^a, Sindelia Freitas^a.

^aLaboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Rua Giuseppe Máximo Scoffaro, 10000, CEP: 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

^bFaculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas (Unicamp), Av. Albert Einstein, 500, CEP: 13083-852, Campinas, São Paulo, Brasil

Enzymes are biocatalyst applied to a wide range of biochemical product conversion. However, due to the complexity of the regulatory system and genetic manipulation of natural enzyme producers, heterologous microorganisms emerged as an interesting approach for the modulation of enzymatic mixtures. In this work, *Escherichia coli* clones harboring genes coding for two glycosyl hydrolases (β -1,3-1,4-endoglucanase and β -1,4-endoxylanase) and one protein of the expansin family, were mono and co-cultivated in shake flasks and bioreactor systems in batch mode aiming to protein composition modulation of the final supernatant. As the recombinant proteins evaluated in this study were expressed in a similar proportion regarding total amount of expressed proteins, the inoculum volume has proved to modulate the concentration of recombinant proteins in co-culture experiments. In this extent, four different mixture compositions were set up: 33%, 33%, 33% (M1); 50%, 25%, 25% (M2); 25%, 25%, 50% (M3); 25%, 50%, 25% (M4), for endoglucanase, endoxylanase and expansin, respectively. The amount of each protein in the produced mixture was quantified by SDS-Page densitometry. The results indicated that the multi-clone inoculum set up based on volume resulted in a expressed protein concentration similar to the theoretical composition. The modulation of recombinant mixtures contribute to tailor-made application, aiming to operational cost reduction and optimization of protein production platforms.

Cultivo de microalgas para purificação de biogás em biorrefinarias integradas de cana-de-açúcar

Bruno Colling Klein^{a,b}, Mateus Ferreira Chagas^{a,b}, Antonio Bonini^a, Rubens Maciel Filho^b

^a Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol/Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CTBE/CNPEM), CP 6170, CEP 13083-970 Campinas, SP, Brasil

^b Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP), Av. Albert Einstein 500, CEP 13083-852 Campinas, SP, Brasil

Microalgas são uma cultura aquática promissora para tratamento de efluentes e fornecimento de biocombustíveis e outros bioprodutos no médio a longo prazo. Para que esse potencial se traduza em realidade, uma alternativa interessante consiste em incorporar a produção de microalgas em unidades industriais estabelecidas e de grande porte para que ela se beneficie da integração de processos. Nesse sentido, a oportunidade de integração oferecida por usinas de cana-de-açúcar é única, dada a ampla disponibilidade de vetores materiais e energéticos: carbono, nutrientes, água, vapor de processo e energia elétrica. Entre as diversas fontes de carbono existentes para utilização no cultivo fotoautotrófico de microalgas, o biogás oriundo da biodigestão anaeróbia de vinhaça (composto, basicamente, por CO₂ e CH₄) aparece como uma opção pouco explorada e de alto potencial. Comumente purificado através de processos catalíticos, o biogás pode passar, alternativamente, por upgrading via remoção de CO₂ pela atividade fotossintética de microalgas, obtendo-se assim biometano com alta pureza em CH₄ para aplicações nobres. Apesar do grande número de estudos experimentais atestando a viabilidade técnica da purificação de biogás a biometano em escala laboratorial, o presente trabalho tem por objetivo apontar o caminho para implantação de biorrefinarias integradas de cana-de-açúcar e microalgas em larga escala, identificando possíveis gargalos de processo e dificuldades de implantação. A utilização de cultivos de microalgas para upgrading de biogás a biometano através da retirada de CO₂ é avaliada em diferentes cenários tendo em vista impactos econômicos e ambientais e comparada com métodos convencionais de purificação de biogás.

Caracterização do bio-óleo e extrato leve obtidos em uma planta piloto de pirólise rápida

Bruno D. Mattos¹, Tainise V. Lourençon², Pedro H. G. de Cademartori², Fabrício A. Hansel³,
Washington L. E. Magalhães³

¹ Universidade Federal do Paraná, Programa Integrado de Engenharia e Ciência dos Materiais,
Centro Politécnico, 81531-970, Curitiba, Brasil

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Florestal, Av. Lothário Meissner
632, 80210-170, Curitiba, Brasil

³ Embrapa Florestas, Estrada da Ribeira km 111, 83411-000, Colombo, Brasil

Uma ampla gama de biomassas vem sendo utilizada como materiais de partida para a obtenção de bio-óleo a partir de processos de pirólise rápida. O bio-óleo derivado destes procedimentos são ricos em moléculas fenólicas que podem ser utilizadas como precursores para diversos setores, incluindo alimentício, farmacêutico e agroquímico. A obtenção de bio-óleo torna-se ainda mais interessante se a biomassa de partida for oriunda de rejeitos ou resíduos de processos industrialmente consolidados. Sendo assim, este estudo teve por objetivo avaliar as frações pesada e leve do bio-óleo obtido em uma planta piloto de pirólise rápida utilizando finos de eucalipto rejeitados em processo de polpação Kraft. A planta piloto foi configurada para operar com alimentação de 20 kg/h, temperatura de trabalho de 500°C e pressão estática de 100 mm H₂O. As frações foram caracterizadas por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (GC-MS). Os resultados de cromatografia mostraram que ambas frações apresentaram os mesmos compostos químicos, entretanto a fração leve apresentou menor concentração. Ambas frações são predominantemente compostas por fenólicos derivados da lignina, todavia alguns compostos furanos e levoglucosana também foram encontrados em proporções significativas. Os compostos de maior proporção nas frações foram o siringol, siringaldeído e siringilacetona.

Propriedades energéticas de produtos oriundos da pirólise rápida de finos de eucalipto

Bruno Dufau Mattos¹; Marcelo Lazzarotto²; Washington Luiz Esteves Magalhães²

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.

Embrapa Florestas, Colombo, Paraná. (marcelo.lazzarotto@embrapa.br)

Palavras-chave: Bio-óleo, carvão, extrato pirolenhoso.

A demanda de energia a partir de recursos renováveis teve aumento significativo devido a limitação de recursos fósseis. Um dos mais promissores processos para produzir potenciais combustíveis a partir de biomassa é a pirólise rápida, que é um processo termoquímico em atmosfera inerte. Neste processo, as reações de conversão ocorrem a aproximadamente 500°C, sob altas taxas de aquecimento e rápido resfriamento dos vapores de pirólise para a produção de bio-óleo. O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades energéticas de produtos gerados na pirólise rápida de finos de eucalipto, visando o máximo aproveitamento. Bio-óleo, extrato ácido e carvão foram produzidos em uma planta piloto de pirólise rápida. O reator (leito fluidizado) operou com alimentação contínua de 20 kg/h e temperatura de 500 °C a uma pressão estática de 100 mm H₂O. O poder calorífico superior (PCS) foi obtido em uma bomba calorimétrica, enquanto que a norma NBR 8112 (1986) foi utilizada para a caracterização energética dos sólidos. Para a fração aquosa calculou-se a fluidez, pH, densidade e teor total de enxofre. O carvão obtido apresentou a mesma capacidade energética do material de partida, devido ao seu alto teor de cinzas. O bio-óleo e o extrato apresentaram baixo teor de cinza e maior PCS comparado com os produtos sólidos. A fluidez das amostras líquidas variou de -24 a -16 °C o que pode ser resultado de uma quantidade excessiva de voláteis do extrato ácido. Já o enxofre total e a densidade foram semelhantes entre as amostras líquidas.

Understanding the effect of the cofactors NAD(P)H in the production of butanol in a *Clostridium acetobutylicum* strain by using *in silico* strategies.

Carla Portela ¹, Sindelia Freitas ¹, Isabel Rocha ²

¹ Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory – CTBE, Campinas, São Paulo

² Department of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal

For the last few years, the production of butanol has been the focus of researchers' attention when looking for alternatives to biofuels' production. Interesting results have already been achieved with heterologous organisms such as *Escherichia coli*. However, native producers from Clostridia group still present the best alternative to succeed as they possess all the machinery required and evolutionarily were optimized to produce butanol. However, there are several limitations that need to be assessed in order to control the production of other unwanted end-products such as ethanol, acetone, lactate or succinate that may deviate the fluxes away from butanol.

Strategies of metabolic engineering have been on the table for over the last 15 years. However, the targets that seemed obvious at first, have proven not to increment significantly butanol titers showing that *C. acetobutylicum* metabolism is not as straightforward as it seemed. Going deep into understanding the solventogenic metabolism became therefore a key step into overcoming the difficulties to channel the metabolism towards butanol production.

In this work, we apply deep *in silico* analysis in order to learn and understand the peculiarities of this microorganism metabolism. We have focused our attention into understanding the impact of cofactors in butanol production and suggest a new *in silico* strategy to maximize butanol production.

Composição química e tratamento com água subcrítica da palha de cana-de-açúcar para produção de açúcares fermentáveis

Daniel Lachos Perez, Tânia Forster-Carneiro
FEA-UNICAMP, BRASIL

Atualmente, a produção baseada em sustentabilidade vem recebendo especial atenção. Neste contexto, insere-se o termo “bioeconomia”, que se refere a produção e conversão de biomassa sustentável para produção de diferentes variedades de alimentos, fibras, produtos industriais e energia. A utilização de fluídos pressurizados tem sido proposto como um processo ambientalmente correto na conversão da biomassa, sendo que pesquisas vêm demonstrando que a água pressurizada a alta temperatura é um bom solvente para reações orgânicas. Diante ao exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a composição química e conversão da palha de cana-de-açúcar, por meio de água subcrítica, em açúcares fermentáveis para produção de álcool etílico de segunda geração. Para tal foi realizada uma completa caracterização e composição química da palha de acordo com os métodos padronizados (NREL). Foram avaliados dois parâmetros de operação: temperatura e pressão. Após obtenção dos produtos, foi feita a análise da fração líquida. Foi analisado o teor de açúcares redutores (AR) da fração líquida pelo método colorimétrico de Somogyi-Nelson. Os resultados de caracterização foram similares aos descritos na literatura, sendo o máximo de AR recuperados de 34%. Considerando o conteúdo de celulose + hemicelulose da palha, cerca de 73%, o rendimento de açúcares foi de 46%, que está próximo a dados da literatura para hidrólise de água subcrítica de celulose pura.

Negros de fumo de bagaço pirolisado

Gabriela Filipini Ferreira e Mathias Strauss

Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN), Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)

Biochars tem sido amplamente estudados por suas características de sequestradores de carbono, além de consistirem em uma fonte renovável e de baixo custo de carvão. O Brasil desempenha um importante papel no cenário internacional de recursos renováveis devido a imensa disponibilidade de biomassa. No presente trabalho, materiais análogos aos negros de fumo de fontes fósseis foram sintetizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar pirolisado. Processos consecutivos de moagem, lixiviações básica e ácida, e tratamento térmico em atmosfera redutora foram realizados para obtenção de um produto com tamanho de partícula, teor de cinzas e oxigênio reduzidos. Foram avaliadas diferentes variáveis operacionais em cada etapa, optando-se pela condição ótima para a etapa seguinte. A caracterização dos materiais obtidos mostrou a preparação do análogo ao negro de fumo com as propriedades almejadas, como tamanho de partículas reduzido (majoritariamente entre 100 e 400 nm), redução do teor de cinzas em 50% e redução expressiva do teor de oxigênio. Os negros de fumo de bagaço pirolisado foram extrudados com polietileno e polipropileno para avaliação do potencial destes materiais como aditivos poliméricos. Os resultados dos ensaios mecânicos e térmicos dos polímeros obtidos mostraram-se comparáveis ao desempenho de materiais preparados com negro de fumo comercial.

A Química Verde no âmbito do programa Patentes Verdes do INPI: Enfoque em biotecnologia e bioprocessos

Gisláine Correa da Silva

Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol – CTBE

O Programa Patentes Verdes (2012-2016) do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) teve o propósito de priorizar o exame de pedidos de patente com foco em tecnologias ambientalmente amigáveis. Cada rodada do programa durou um ano, aceitando o limite de 500 pedidos nacionais e internacionais em cada uma. O INPI disponibiliza os indicadores das solicitações dentro do programa, nos quais se mostra que, até 13 de julho de 2016, 107 pedidos foram concedidos e 109 foram indeferidos, totalizando 216 documentos com decisão final.^[4] Neste trabalho, estes pedidos foram avaliados por título e teor das reivindicações, sendo selecionados para análise os enquadrados nos temas: pré-tratamento, hidrólise, fermentação, biocombustível, cepa microbiana e obtenção de blocos químicos. No total, 24 pedidos foram enquadrados nesses temas, 13 dos quais foram concedidos e 11 indeferidos. A maior parte reivindica processos (7 concedidos e 5 indeferidos) e vêm do exterior (8 deferidos e 7 indeferidos). Do conjunto selecionado, extraíram-se os pedidos ligados a biotecnologia e bioprocessos, totalizando 9 pedidos (3 concedidos e 6 indeferidos). Os concedidos tratam-se de um isolado de *Clostridium* e método para produção de álcoois com a linhagem, de um processo de produção de hexanoato de etila por *Neurospora* em um meio com resíduos agroindustriais, e de um sistema e processo para esterificação com lipases imobilizadas. Com relação aos indeferidos, o motivo mais alegado para o indeferimento foi a falta de suficiência descritiva, respaldada no não aceite de porcentagem de identidade entre sequências, na reivindicação de processos muito amplos ou na não apresentação de dados experimentais que ilustrem a resolução de um problema técnico.

Palavras-chave: Patentes Verdes, biotecnologia e bioprocessos

Desenvolvimento de Catalisadores de Ni-Nb₂O₅ para a Reação de Hidrogenação de Celulose

Glauco F. Leal^{1,2,3}, Heloise Carrer², Antonio Aprigio da Silva Curvelo^{1,3}, Cristiane B. Rodella²

1. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, 13560-970, São Carlos, São Paulo, Brasil;

2. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais, Caixa Postal 6192, 13.083-970;

3. Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais, Caixa Postal: 6179, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

A conversão catalítica da celulose em biocombustíveis e produtos químicos é uma rota promissora para a viabilidade econômica das biorrefinaria, apresentando vantagens como fácil separação entre produtos e catalisador. O processamento da celulose requer sua hidrólise para obtenção de glicose e então esta ser transformada em produtos finais. Catalisadores sólidos ácidos, como Nb₂O₅, podem ser eficazes na hidrólise de celulose, enquanto que metais como Ni são catalisadores para reações de hidrogenação e hidrogenólise. Assim, objetivou-se sintetizar catalisadores de Ni disperso em Nb₂O₅ para a conversão de celulose em plataformas químicas. Foram suportados sobre Nb₂O₅ dois teores de Ni de 5 e 10% em massa. A calcinação do suporte foi estudada por DRX *in situ* e estabelecido as temperaturas de calcinação de 400°C (Nb400-amorfo) e 550°C (Nb550-pseudo hexagonal). Observou-se que quanto maior a temperatura de calcinação, menor a área superficial e porosidade e é conhecido que quanto maior a temperatura de calcinação, menor a acidez superficial de óxidos metálicos ácidos. Então, o suporte Nb400 foi usado para impregnação de Ni e o processo de redução/ativação das nanopartículas de Ni foi estudado por DRX e XANES *in situ* e ficou estabelecida a temperatura de 320°C e tempo de isoterma de 1 h para obtenção da maior quantidade possível de Ni⁰. Observou-se que usando H₂ puro para promover a redução foram produzidos cristalitos de Ni⁰ com cerca de 9 nm de diâmetro médio.

Impacto da inativação de genes relacionados à síntese de produtos de fermentação (lactato e acetato) na produção de 1,3-propanodiol em linhagens de *Escherichia coli* recombinantes.

Henrique da Costa Oliveira, José Gregório Cabrera Gomez

Departamento de Microbiologia do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo

Este projeto visa a produção de 1,3-propanodiol (1,3-PDO) utilizando glicerol purificado como matéria prima, podendo ser proveniente da indústria de biodiesel. A produção biológica do 1,3-PDO é compatível com os princípios da bioeconomia, que incentiva o uso de produtos renováveis e sustentáveis, também considerando o bem-estar socioambiental. A maior aplicação deste produto é na produção do bioplástico polítrimetileno tereftalato (PTT), um termoplástico reciclável não biodegradável com qualidades superiores a do polietileno tereftalato (PET). Atualmente o 1,3-PDO é produzido principalmente por síntese química, utilizando derivados do petróleo, mas a alternativa por microrganismos é vantajosa, pois gera menor emissão de poluentes, usa recursos renováveis e tem menor custo de produção. A bactéria apresentada nesse trabalho é uma *Escherichia coli* recombinante com genes da bactéria naturalmente produtora de 1,3-PDO *Klebsiella pneumoniae*. Este projeto tem como objetivo eliminar total ou parcialmente os subprodutos lactato e acetato de *E. coli* recombinantes e analisar o impacto das mudanças no metabolismo da bactéria e na produção de 1,3-PDO. Determinando o metabolismo da bactéria é possível melhorar ainda mais o processo, e de forma cíclica sempre pensar em novas estratégias e abordagens para a produção deste composto e de outros que venham a ser de interesse. O projeto envolve as áreas da genética e biologia molecular, bioquímica e engenharia bioquímica e de bioprocessos.

Beads de celulose e lignina: Preparação, Caracterização e Funcionalização

*Lidiane de Oliveira Pinto, Rubia Figueredo Gouveia, Mathias Strauss, Juliana da Silva Bernardes
Laboratório Nacional de Nanotecnologia – CNPEM*

A celulose é o biopolímero natural renovável mais abundante da Terra sendo uma matéria-prima promissora na produção de materiais avançados. No entanto, em diversas aplicações, a dissolução dessa macromolécula é uma etapa crucial, mas a celulose não é solúvel em água em solventes orgânicos comumente utilizados.

Visando a produção de um material poroso e capaz de absorver substâncias hidrofóbicas, celulose e lignina de bagaço de cana foram dissolvidas em solução de hidróxido de sódio, um solvente considerado verde e não degradante. A partir de soluções com diferentes razões de celulose/lignina, beads porosos com diâmetros na escala de milímetros foram preparados por meio do gotejamento da solução em banho ácido de coagulação, seguido de gelificação e liofilização do material. Posteriormente, realizou-se uma funcionalização química com hexametildisilazano para aumentar a hidrofobicidade da superfície dos beads.

Imagens de MEV mostram que os beads de celulose apresentam uma densa camada na superfície, que se torna porosa com adição de lignina, indicando que o polifenol reduz o efeito de plastificação da celulose em água durante as etapas de coagulação e gelificação. Entretanto, a porosidade não apresenta mudanças significativas com a variação da quantidade de lignina na blenda (60–65%), a média de distribuição de tamanho de poros para a maioria das amostras estudadas variou entre 15-25 micrometros. Resultados de EDS e XPS revelam que a superfície dos poros dos beads são quimicamente modificadas após a reação de sililação, evidenciando que esses materiais podem ter aplicação na remoção de substâncias hidrofóbicas de efluentes.

Acúmulo de amido por *Chlorella sorokiniana* e seu processamento por tecnologia enzimática

Marcella Fernandes de Souza¹, Marco Aurélio Almenara Rodrigues¹, Elba Pinto da Silva Bon¹ e Suely Pereira Freitas¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro – Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia - Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CEP: 21941-909

Microalgas são fontes de proteínas, carboidratos e lipídeos, apresentando potencial para produção de biocombustíveis e insumos químicos; elas contêm também clorofila e carotenoides, que possuem alto valor agregado. As condições e o tempo de cultivo são essenciais para a definição de sua composição final. *Chlorella sorokiniana*, uma microalga verde, foi cultivada por diferentes períodos de forma a favorecer o acúmulo de carboidratos, alcançando um teor de cerca de 30 % (m/m base seca) de amido intracelular. A biomassa resultante, íntegra ou moída, foi hidrolisada com um "pool" enzimático rico em celulasas e amilases. A microalga íntegra foi resistente à ação das enzimas, resultado que, juntamente com a caracterização do conteúdo de carboidratos da microalga por hidrólise ácida e com amilases comerciais, revela a ausência de celulose em sua parede celular. A moagem foi eficiente em romper essa estrutura, expondo o amido intracelular e possibilitando a ação das amilases, resultando em rendimentos em glicose de 70 % após hidrólise por 6 horas. A extração de pigmentos foi realizada antes e após a etapa de hidrólise buscando-se um processo integrado de produção de pigmentos e glicose. Houve redução de 50 % do teor de clorofila a e b e 80 % do teor de carotenoides na microalga hidrolisada, possivelmente devido à degradação térmica ocorrida na hidrólise. Portanto, em uma biorrefinaria, a extração de pigmentos deve ser anterior à hidrólise, evitando-se perda desses compostos no processo.

Prospecção de biossurfactantes produzidos por leveduras em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação desses bioprodutos como potenciais larvicidas contra *Aedes aegypti*

Paulo Ricardo Franco Marcelino¹, Júlio César dos Santos¹, Silvio Silvério da Silva¹

Universidade de São Paulo (USP) – Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Departamento de Biotecnologia (LOT)

e-mails para contato: silviosilverio@usp.br/paulorfm1@hotmail.com

Nos últimos anos, os biossurfactantes (BS) de natureza glicolípida produzidos por leveduras vêm sendo utilizados em alguns processos industriais, na biorremediação de solos e águas e na agricultura. O sucesso do uso dos BS ainda é comprometido pelos custos de produção destes compostos, principalmente ligados as matérias-primas. Assim, os BS de segunda geração tornaram-se uma alternativa, pois, são obtidos a partir de subprodutos industriais e agroindustriais e bioprocessos, reduzindo os custos do produto e agregando valor a materiais que eram considerados resíduos, sendo considerados produtos sustentáveis. O presente trabalho objetivou a produção de BS por leveduras em meio de cultivo suplementado com hidrolisado hemicelulósico do bagaço de cana-de-açúcar destoxificado (HHBCAD) visando mostrar estes compostos como alternativa de produtos em futuras biorrefinarias lignocelulósicas e o aproveitamento da fração C5 do bagaço. Além disso, também foi explorado o potencial larvicida dos BS no combate de *A. aegypti*, vetor de várias doenças tropicais negligenciadas que vêm assolando o país nos últimos meses. Das 30 leveduras testadas quanto a produção de BS em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar, 87 % apresentaram resultados positivos em testes de emulsificação. As emulsões produzidas apresentaram índice de emulsificação maiores que 0,5 em 54 % dos casos, sendo considerados excelentes bioemulsificantes. Quanto ao potencial larvicida, dois BS semi-purificados testados eliminaram entre 90 – 100 % das larvas após 24 horas de aplicação. Diante destes resultados, pode-se afirmar que é possível produzir BS em meio de cultivo suplementado com HHBCAD e utilizá-los no agentes larvicidas no combate de *A. aegypti*.

Desenvolvimento e Avaliação *in silico* de uma Plataforma de Expressão Baseada em *E. coli* para a Produção de Enzimas Envolvidas na Hidrólise de Biomassa Lignocelulósica

Rafael G. Ferreira^{1,2}, Mateus R. da Silva², Adriano R. Azzoni¹, Sindélia Freitas²

¹Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (DEQ-EPUSP)

²Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE)

Utilizar matérias-primas renováveis para a síntese de produtos químicos constitui um dos princípios fundamentais da Química Verde. Uma vez que tais matérias-primas normalmente são de natureza lignocelulósica, faz-se necessário hidrolisar as frações celulósica e hemicelulósica em seus monossacarídeos constituintes, o que se pode efetuar por meio de métodos estritamente químicos (que fazem uso de ácidos ou bases fortes) ou bioquímicos (que utilizam enzimas, especialmente hidrolases). A via enzimática apresenta-se vantajosa à luz de vários princípios da Química Verde, além de evitar a geração de compostos furânicos e fenólicos, típica dos métodos químicos. Tais compostos podem prejudicar seriamente processos microbiológicos subsequentes, pois são tóxicos e/ou inibitórios à maioria dos microrganismos usados industrialmente, mesmo em baixas concentrações. Apesar do caráter promissor da hidrólise enzimática, há poucos trabalhos na literatura que se propõem a analisar economicamente o processo de produção das enzimas mencionadas. Neste contexto, o presente trabalho visou propor um processo e realizar uma avaliação econômica da produção *on-site* de β -glicosidase recombinante como enzima modelo, usando *E. coli* como sistema de expressão. Para tanto, o processo proposto foi simulado no software SuperPro Designer®, tomando por base uma produção de 130 t/ano; obtiveram-se custos de produção próximos a 150 US\$/kg de enzima, associados principalmente aos gastos relacionados à manutenção e depreciação da planta (cerca de 50%) e aos custos das matérias-primas e consumíveis (cerca de 40%). Os resultados contribuem para uma melhor compreensão dos principais fatores responsáveis pelo custo de produção de enzimas, assim como para identificar pontos passíveis de melhoria nesses processos.

Evolutionary Engineering of *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* for enhanced tolerance toward lignocellulosic inhibitors in butanol production

Rafael Ferraz Alves¹, Ana Maria Zetty¹, Carla Andreia Freixo Portela¹, Thiago Olitta Basso², Sindelia Freitas¹.

¹Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 10000, CEP: 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

²Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), Av. Prof. Luciano Gualberto, Trav. 3, Nº 380, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brazil.

Brazil has been recognized as an attractive place to develop bio-based economies due to the vast availability of sugarcane as raw material. Moreover, the possibility of adding value to sugars derived from lignocellulosic biomass will help the country to become more competitive in the bioenergy field. Production of second-generation (2G) products includes butanol, which is a molecule with a diverse range of applications. Butanol has been traditionally produced by chemical synthesis or anaerobic fermentation by solventogenic Clostridia species. Clostridia are able to metabolize a wide range of carbon sources, such as xylose, the main sugar in the hemicellulosic hydrolysates (HH). However, the fermentation of HH is severely limited due to the presence of inhibitory compounds that affect growth and product synthesis. Therefore, the aim of this work is to develop strains able to tolerate the main inhibitors present in hydrolysate used for butanol production. In this work, a wild strain (WS) of *C. saccharoperbutylacetonicum* was submitted to serial batch cultivations with increasing concentrations of HH in order to obtain an evolved population (EP). Preliminary results showed that after 60 generations, this EP was able to grow in a medium containing 33% (in volume) of the HH. Additionally, the EP showed an increase of 23% in μ_{max} and 29% in specific rate of substrate consumption compared to WS in a defined medium supplemented with acetic acid (1,13 g/L) and HMF (0,02 g/L). However, butanol yield was slightly lower in the EP ($Y_{but/s} = 0,27$) when compared to the WS ($Y_{but/s} = 0,29$).

Síntese de modelos de lignina a partir de reações de inserção O-H de fenóis a 2-diazo-1,3-dicarbonílicos

Rafael Mafra de P. Dias (PQ) ^{a,b} e Antonio C. B. Burtoloso (PQ) ^b

^a - Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Rua Giuseppe Máximo Scalfaro 10.000, CEP 13083-100, Campinas, SP – Brasil

^b - Laboratório de Síntese Orgânica Professor Warner Bruce Kover, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), Av. João Dagnone 1100, CEP 13566-590, São Carlos, SP – Brasil

A obtenção de insumos químicos a partir de matérias primas renováveis apresenta-se como uma importante estratégia frente o uso das não renováveis, e tem despertado o interesse da comunidade científica. Nesse sentido, o emprego da biomassa lignocelulósica como fonte desses insumos mostra-se uma alternativa promissora. Dos principais componentes presentes na biomassa, a lignina tem sido pouco explorada. Uma das razões para tal negligência consiste na alta complexidade estrutural presente nessa macromolécula. Por outro lado, esta mostra-se como potencial fonte de orgânicos valorizáveis, em especial, compostos fenólicos. Para melhor compreensão dessa macromolécula, uma alternativa comumente descrita consiste na construção de modelos mais simples de lignina que apresentem suas principais ligações (β -O-4). As escassas metodologias sintéticas de tais modelos compreendem essencialmente o emprego de halocetonas como via principal. Nesse sentido, a busca por novas rotas de síntese para modelos de lignina torna-se necessária. Neste escopo, o presente trabalho investigou uma nova metodologia envolvendo reações de inserção de fenóis a compostos 2-diazo-1,3-dicarbonílicos. Para tal, diferentes condições reacionais foram avaliadas no estudo. A metodologia desenvolvida além de apresentar-se em poucas etapas, combinou o uso de solventes verdes e irradiação de micro-ondas na etapa chave do trabalho. Desta forma foi possível a construção de diferentes modelos de lignina em bons rendimentos e de forma rápida (rendimentos 65 – 80%). Adicionalmente, o emprego de diazocompostos polifuncionalizados permite a investigação de formação de modelos mais complexos.

Produção de ácido láctico como uma alternativa para o uso dos açúcares hemicelulósicos.

Regiane Alves de Oliveira ^{1,2}; Carlos Eduardo Vaz Rossell ¹; Rubens Maciel Filho ²

¹Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol – CTBE/CNPEM.

²Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado - LOPCA, Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

A completa implementação do etanol-2G tem diversos desafios a serem superados. Um deles está relacionado ao fato de que os microrganismos mais utilizados na produção de etanol não são capazes de consumir as pentoses provenientes do bagaço hidrolisado. Encontrar um meio de utilizar este insumo é crucial para a viabilidade econômica deste processo. Neste cenário, este trabalho apresenta uma via alternativa para a utilização de xilose proveniente do bagaço de cana de açúcar hidrolisado sem o uso de organismo geneticamente modificado, para a produção de ácido láctico, sendo este um produto de alto valor agregado devido a sua diversa gama de utilizações, incluindo a de bloco químico para a indústria. O bagaço foi submetido a um pré-tratamento hidrotérmico com H₂SO₄ diluído, obtendo um licor rico em xilose. As fermentações foram realizadas utilizando *Lactobacillus plantarum* a uma temperatura de 37°C, por 44 horas em modo batch. O meio de cultura foi composto por 100g/L de açúcares fermentescíveis do hidrolisado e 20g/L de extrato de levedura. O rendimento do processo foi de 97% e a produção de ácido láctico atingiu 33,24g/L. Observa-se que *L. plantarum* é capaz de consumir a xilose proveniente do bagaço hidrolisado não detoxificado com um alto rendimento de ácido láctico, tornando o processo promissor para a biorrefinaria, dando um destino de alto valor agregado para os açúcares hemicelulósicos. Neste caso, em uma única unidade de produção seria possível produzir etanol 1 e 2-G, energia elétrica, açúcar, extrato de levedura e ácido láctico, com a possibilidade de variar a proporção de cada um de acordo com os interesses do mercado.

Agradecimentos: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP Processo 2013/26290-5, Lab. Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol – CTBE/CNPEM.

Conversão de Frutose em 5-hidroximetilfural: Uma avaliação do Método em Batelada e em Fluxo Contínuo por Planejamento de Experimentos (DoE) e monitoramento *in-line* pela técnica de MicroNIR.

Renan Galaverna.^a Rafael L. Ribessi.^a Jarbas J. R. Rohwedder^a and Julio C. Pastre.^a

^a Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil. Rua Monteiro Lobato, Bloco I, Caixa postal 13083-970.

O trabalho aqui exposto objetivou a síntese de 5-Hidroximetilfural (5-HMF) a partir da D-(-) Frutose introduzindo um planejamento de experimentos por meio do software Design Expert. Essa abordagem foi utilizada a fim de avaliar uma possível interação (sinergismo) entre os fatores (Amberlyst-15 (cat), *i*-PrOH/DMSO (solvente), tempo e temperatura) abordados na reação tanto no método tradicional em batelada quanto em fluxo contínuo empregando microreatores contínuos. A partir dessa abordagem, foi observado que a temperatura se apresenta como o fator mais significativo para ambos os processos (batelada e fluxo contínuo). Em complemento, não foi observado um efeito sinérgico para os fatores avaliados em batelada e o 5-HMF pode ser produzido em 72% de rendimento a 120°C em um tempo reacional de 4 horas. Em contraste, para o processo contínuo, um sinergismo entre o tempo de residência e a temperatura foi observado e o 5-HMF pode ser preparado na em 95% de rendimento a 110°C em um tempo de residência de apenas 11 minutos.

Subsequente, foi realizado um experimento de 9 horas por dia, 5 dias da semana, a fim de avaliar a reciclabilidade do catalisador (Amberlyst-15) utilizado no processo e a variação do rendimento para o 5-HMF na reação em fluxo contínuo. Para este propósito, foi demonstrado pela primeira vez o acoplamento entre um dispositivo compacto de MicroNIR e o equipamento de fluxo contínuo para permitir um monitoramento *in-line* do processo. Assim, como resultados, a amberlyst-15 mostrou-se estável durante esse período e o rendimento da reação permaneceu constante em 95% para o 5-HMF.

Techno-environmental analysis of biomass-derived methanol production in the Brazilian sugar-energy production chain: Thermochemical-based sugarcane integrated-biorefinery.

Ricardo Justino da Silva^{a,b,*}, Otávio Cavalett^b, Antonio Bonomi^{a,b}, Rubens Maciel Filho^{a, b}

^a Faculty of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brazil

^b Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas, SP, Brazil

* Corresponding author e-mail: ricardosul@live.com

Methanol (CH₃OH), also called methyl alcohol, is an important primary chemical commodity in the world as a large chemical synthesis feedstock or other end uses in many sectors. Alternatively, it can be used (especially in blends with both diesel or gasoline) as liquid transportation fuel. Methanol can be produced from any carbon-containing source, but current global large-scale commercial production is mostly based on natural gas and coal (long-term carbon cycle). In the Brazilian sugar-energy sector, sugarcane bagasse and straw are a promising alternative feedstock to produce bio-based value-added products in the 'green economy' context. In this work, a large-scale biorefinery concept is assessed to demonstrate technical and environmental benefits of renewable methanol production in comparison to the fossil fuel based traditional route. The biorefinery is technology-based on biomass integrated directly-heated gasification and low-pressure methanol catalytic-synthesis (Biomass-to-Methanol), fully-integrated to optimized annexed first generation sugarcane plant with co-production of sugar and anhydrous ethanol (2.0 Mt/y of cane on-season). Techno-environmental analysis was developed according to Life Cycle Assessment (LCA) methodology under the scope of the Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB) simulation tool. Several relevant environmental impact indicators (e.g., acidification, climate changes, depletion of abiotic resources, ecotoxicity, eutrophication, human toxicity, land use, ozone layer depletion, and photochemical oxidation) of the renewable methanol are assessed (cradle-to-gate) and compared with methanol derived from natural gas (autothermal reforming). These results will contribute to the integration of environmental considerations into the selection of technology-routes and guide future developments with a view to reduce potential environmental impacts of sugarcane biorefineries.

Keywords: Techno-environmental analysis. Renewable methanol. Thermochemical route. Low-pressure methanol catalytic-synthesis. Sugarcane biorefinery.

Enzimas oxidativas e detoxificadoras de cupins: Múltiplas funções e aplicações para as biorrefinarias.

Robson Tramontina^a; João Paulo Franco Cairoa; Marcelo Liberatoa; Fernanda Mandellia; Amanda Sousaa; Samantha Santosa; Sarita Cândida Rabeloa; Bruna Camposb; Jaciane Ienczak^a; Roberto Rullera; Mariana Chinaglia; Gabriela Cristina Gil Ematsu; André Damásioa; Fabio Squinaa*

^a Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas, SP, Brazil

Na natureza, os cupins com base em sua notável eficiência de conversão de biomassa lignocelulósica, podem ser considerados como um sistema biológico modelo para a pesquisa de biocombustíveis. Enzimas com mecanismo redox são de interesse na produção de etanol de segunda geração. Oxirredutases atuam em sinergismo com as hidrolases clássicas utilizadas na sacarificação de lignocelulose, bem como apresentam a capacidade de inativar compostos inibidores de fermentação (ex: furfural, seringaldeído), sendo a grande maioria destes produzidos após as etapas de pré-tratamento de lignocelulose. No presente estudo as características bioquímicas e estruturais de uma enzima redox (aldo-keto redutase - CgAKR-1) proveniente do cupim *Coptotermes gestroi* foram investigadas para sua aplicação biotecnológica. Neste contexto, CgAKR-1 foi caracterizada como membro fundador de uma nova subfamília de Aldo-keto redutases (família AKR1 - I). Ensaio de imunolocalização confirmaram a localização desta enzima no aparelho digestivo do inseto. CgAKR-1 demonstrou atividade detoxificadora contra aldeídos fenólicos, promovendo maiores taxas de fermentação por leveduras quando adicionada *in-situ* em hidrolisados hemicelulósicos, e em adição, promoveu a resistência ao furfural quando expressada intracelularmente em *E. coli*, promovendo maior crescimento bacteriano na presença deste inibidor. Além disso, observamos interações sinérgicas entre CgAKR-1 e um coquetel celulósico comercial para sacarificação de bagaço de cana de açúcar. Nossos dados indicaram que esta sinergia é mediada por espécies reativas de oxigênio. Concluiu-se que CgAKR-1 apresenta-se como um modelo de enzima multiuso, com potencial biotecnológico para diferentes aplicações nas biorrefinarias relacionados à sacarificação e detoxificação de lignocelulose.

Obtenção de lignina em escala nanométrica

Tainise V. Lourençon¹, Graciela I. B. De Muniz¹, Washington L. E. Magalhães²

1 - Universidade Federal do Paraná, Centro de Ciências Florestais e da Madeira (PPGEF), Curitiba-PR, 80210-170, tainise@gmail.com, gbmunize@ufpr.br

2 - Embrapa Florestas, Colombo-PR, 60511-110, whashington.magalhaes@embrapa.br

A lignina é um polímero amorfo tridimensional, constituído por estruturas fenilpropano metoxiladas e pode ser isolada a partir da madeira, plantas anuais ou a partir de resíduos agrícolas. Sabe-se que sua complexa estrutura e suas propriedades mudam de acordo com as reações ocorridas no processo de extração. Por ser o material renovável aromático mais abundante da Terra e apresentar características antioxidantes, antimicrobianas e antivirais, tem sido extensamente utilizado. No entanto, a vasta distribuição do peso molecular e a grande composição de grupos químicos podem ser problemáticos em sua utilização no biorrefino. Com o surgimento da nanotecnologia, tornou-se possível avaliar novos processos para obtenção de lignina de baixo tamanho molecular, ressaltando que nanomateriais possuem novas propriedades relacionadas a escala como, maior superfície de contato, maior reatividade, maior facilidade de controle das suas propriedades, melhor eficiência para modificações químicas, o que lhes conferem novas aplicações. Laboratorialmente, foi possível a obtenção de nanolignina pelo método de precipitação de lignina a partir de uma solução aquosa de alto pH. Para atingir esse objetivo, preparou-se uma solução de lignina em NaOH 1M (0,2mg/ml) e por meio de uma aspersão desta solução em um recipiente com ácido clorídrico (HCl 5M) sob agitação constante, obteve-se moléculas nanométricas que puderam ser visualizadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Métodos para estabilização das nanopartículas e aperfeiçoamento da obtenção desse material ainda devem ser realizados. Contudo, acredita-se no alto potencial de aplicação com a nova estrutura que esse material passa a apresentar.

Extração de açúcar por difusores de leite móvel para a produção de etanol: Desenvolvimento de uma ferramenta de simulação

Victor C. Geraldo^{a,*}, Eduardo C. V. de Toledo^b, Charles D. Jesus^a, Antonio Bonomi^{a,b}, Rubens M. Filho^b, Edvaldo R. de Moraes^a

^aLaboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Divisão de Avaliação Integrada de Biorrefinarias, Rua Giuseppe Máximo Scalfaro, 10.000, Campinas 13083-100, Brazil

^bUniversidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química, Albert Einstein, 500. Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Campinas 13083-852, Brazil

victor.geraldo@bioetanol.org.br

Dentro da indústria sucroalcooleira, o processo de extração do caldo é de vital importância, visto que todas as etapas posteriores para a obtenção do açúcar, do etanol e da energia elétrica dependem diretamente desta operação. No Brasil, a adesão ao difusor de leite móvel por usinas novas ou em reestruturação, em grande parte devida às vantagens que este apresenta em relação à moenda, vem crescendo consideravelmente nos últimos anos. Neste contexto, este trabalho de pesquisa teve como um dos objetivos principais, desenvolver uma ferramenta de simulação computacional de um difusor de leite móvel. Através desta ferramenta é possível avaliar estratégias ótimas de operação, assim como o projeto do equipamento a fim de tornar mais eficiente a extração do açúcar. O método dos volumes finitos foi usado na discretização do modelo matemático que descreve o processo extrativo no difusor. Os parâmetros deste modelo foram ajustados usando um método híbrido de otimização, que conjuga evolução diferencial e poliedros flexíveis (Nelder-Mead). Como resultados, são obtidas a curva de Brix do equipamento e a distribuição de Brix no leite de cana presente no interior do difusor. Um equipamento real presente da usina Água Emendada (Perolândia – Go) foi usado como estudo de caso para validação do simulador. A ferramenta desenvolvida descreveu satisfatoriamente o processo de extração em um difusor de larga escala. A distribuição de Brix no leite de cana surge como uma nova abordagem para se avaliar a performance da extração do açúcar em difusores de leite móvel.

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO, ETANOL E ÁGUA A PARTIR DA PROPOLIS VERMELHA.

Yaneth M. Monroy^{1} Rodney A. F. Rodrigues², Adilson Sartoratto², Marili V. N. Rodrigues^b Fernando A. Cabral^{1*}*

¹ Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas - UNICAMP, 13083-862 Campinas SP, Brasil

² Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA), Universidade estadual de Campinas - UNICAMP, 13083-970 Campinas SP, Brasil

* Correspondência. Tel.: +55 19 3521 4030; fax: +55 19 3521 4027.

E-mail: yanethmachac@gmail.com, facabral@unicamp.br

A própolis Brasileira destaca-se entre os produtos naturais por ser considerada uma rica fonte para a descoberta de novos compostos bioativos. Esta pesquisa teve por objetivo a obtenção de extratos naturais a partir da própolis verde por meio da combinação de processos de extração. Extratos foram obtidos a partir de extração sequencial em leito fixo, usando solventes **GRAS** (Generally Recognized as Safe) em ordem crescente de polaridade: dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) (apolar) em uma primeira etapa, etanol (polaridade: 5,2) em uma segunda etapa e água (polaridade: 9,0) em uma terceira etapa, nas condições de 250 bar, 50 °C. Todos os extratos foram caracterizados quanto ao rendimento global (X₀) de extração em cada etapa, fenóis totais (TP), flavonoides totais (TF) atividade antioxidante (AA) expressa em EC₅₀/DPPH; na cor por CIEL* a* b*. A análise dos resultados mostrou que a combinação de processos de extração é um método eficaz na obtenção de extratos com diferentes composições e funcionalidades. No geral, a extração etanólica na 2^o etapa apresentaram os melhores resultados quanto ao rendimento global e quanto ao teor e rendimento de TP e TF, os resultados apontaram que os extratos etanólicos com a melhor atividade antioxidante, o que pode estar relacionado à presença de compostos fenólicos nesses extratos.

Mapa do Campus

