



Bioquímica

Valdecir Carlos Ferri



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
SUL-RIO-GRANDENSE
Campus Pelotas-Visconde da Graça

Pelotas - RS
2013

Presidência da República Federativa do Brasil

Ministério da Educação

Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica

© Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense
Este caderno foi elaborado em parceria entre o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – Campus Pelotas-Visconde da Graça e a Universidade Federal de Santa Maria para a Rede e-Tec Brasil.

Equipe de Elaboração

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
Sul-rio-grandense – IFSul-Pelotas-Visconde da Graça

Reitor

Antônio Carlos Barum Brod/IFSul-CAVG

Direção Geral

Ricardo Lemos Sainz/IFSul-CAVG

Coordenação Institucional

Cinara Ourique do Nascimento/IFSul-CAVG

Coordenação de Curso

Hilton Grimm/IFSul-CAVG

Professor-autor

Valdecir Carlos Ferri/IFSul-CAVG

Equipe Técnica

Marchiori Quevedo/IFSul-CAVG
Maria Isabel Giusti Moreira/IFSul-CAVG
Marisa Teresinha Pereira Neto Cancela/IFSul-CAVG
Pablo Brauner Viegas/IFSul-CAVG
Rodrigo da Cruz Casalinho/IFSul-CAVG

Equipe de Acompanhamento e Validação

Colégio Técnico Industrial de Santa Maria – CTISM

Coordenação Institucional

Paulo Roberto Colusso/CTISM

Coordenação Técnica

Iza Neuza Teixeira Bohrer/CTISM

Coordenação de Design

Erika Goellner/CTISM

Revisão Pedagógica

Andressa Rosemárie de Menezes Costa/CTISM
Janaína da Silva Marinho/CTISM
Marcia Migliore Freo/CTISM

Revisão Textual

Fabiane Sarmento Oliveira Fruet/CTISM
Lourdes Maria Grotto de Moura/CTISM

Revisão Técnica

Leandro Silveira Ferreira/CTISM

Ilustração

Gabriel La Rocca Cóser/CTISM
Marcel Santos Jacques/CTISM
Rafael Cavalli Viapiana/CTISM
Ricardo Antunes Machado/CTISM

Diagramação

Cássio Fernandes Lemos/CTISM
Leandro Felipe Aguiar Freitas/CTISM

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Eckhardt – CRB 10/737
Biblioteca Central da UFSM

F388b Ferri, Valdecir Carlos
Bioquímica / Valdecir Carlos Ferri. – Pelotas : Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia ; Santa Maria : Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria ; Rede e-Tec Brasil, 2013.
57 p. : il. ; 28 cm
ISBN: 978-85-63573-31-5

1. Bioquímica 2. Biocombustíveis I. Título.

CDU 577.1

Apresentação e-Tec Brasil

Prezado estudante,
Bem-vindo a Rede e-Tec Brasil!

Você faz parte de uma rede nacional de ensino, que por sua vez constitui uma das ações do Pronatec – Programa Nacional de Acesso ao Ensino Técnico e Emprego. O Pronatec, instituído pela Lei nº 12.513/2011, tem como objetivo principal expandir, interiorizar e democratizar a oferta de cursos de Educação Profissional e Tecnológica (EPT) para a população brasileira propiciando caminho de o acesso mais rápido ao emprego.

É neste âmbito que as ações da Rede e-Tec Brasil promovem a parceria entre a Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica (SETEC) e as instâncias promotoras de ensino técnico como os Institutos Federais, as Secretarias de Educação dos Estados, as Universidades, as Escolas e Colégios Tecnológicos e o Sistema S.

A educação a distância no nosso país, de dimensões continentais e grande diversidade regional e cultural, longe de distanciar, aproxima as pessoas ao garantir acesso à educação de qualidade, e promover o fortalecimento da formação de jovens moradores de regiões distantes, geograficamente ou economicamente, dos grandes centros.

A Rede e-Tec Brasil leva diversos cursos técnicos a todas as regiões do país, incentivando os estudantes a concluir o ensino médio e realizar uma formação e atualização contínuas. Os cursos são ofertados pelas instituições de educação profissional e o atendimento ao estudante é realizado tanto nas sedes das instituições quanto em suas unidades remotas, os polos.

Os parceiros da Rede e-Tec Brasil acreditam em uma educação profissional qualificada – integradora do ensino médio e educação técnica, – é capaz de promover o cidadão com capacidades para produzir, mas também com autonomia diante das diferentes dimensões da realidade: cultural, social, familiar, esportiva, política e ética.

Nós acreditamos em você!
Desejamos sucesso na sua formação profissional!

Ministério da Educação
Março de 2013

Nosso contato
etecbrasil@mec.gov.br



Indicação de ícones

Os ícones são elementos gráficos utilizados para ampliar as formas de linguagem e facilitar a organização e a leitura hipertextual.



Atenção: indica pontos de maior relevância no texto.



Saiba mais: oferece novas informações que enriquecem o assunto ou “curiosidades” e notícias recentes relacionadas ao tema estudado.



Glossário: indica a definição de um termo, palavra ou expressão utilizada no texto.



Mídias integradas: sempre que se desejar que os estudantes desenvolvam atividades empregando diferentes mídias: vídeos, filmes, jornais, ambiente AVEA e outras.



Atividades de aprendizagem: apresenta atividades em diferentes níveis de aprendizagem para que o estudante possa realizá-las e conferir o seu domínio do tema estudado.



Sumário

Palavra do professor-autor	9
Apresentação da disciplina	11
Projeto instrucional	13
Aula 1 – Conceitos, processos e compostos básicos da bioquímica de biocombustíveis	15
1.1 Origem da ciência bioquímica	15
1.2 Conceito de bioquímica	15
1.3 Forma bioquímica de obtenção de energia	16
1.4 Processos bioquímicos envolvidos em biocombustíveis	18
1.5 Compostos bioquímicos do biocombustível	20
Aula 2 – Bioenergética de biocombustíveis	25
2.1 Biocombustíveis e sua tipologia	25
2.2 Fontes de energia bioquímica	25
2.3 Compostos bioquímicos energéticos do biocombustível	28
2.4 Geração de energia bioquímica para biocombustíveis	33
2.5 Influência bioquímica na característica do biocombustível	34
Aula 3 – Reações bioquímicas na obtenção de biocombustíveis	39
3.1 Bioquímica de obtenção de biodiesel	39
3.2 Processos bioquímicos para obtenção de biodiesel	40
3.3 Propriedades do biodiesel conforme a origem da matéria-prima	45
Aula 4 – Fermentações bioquímicas na obtenção de biocombustíveis	49
4.1 Bioquímica da fermentação	49
4.2 Fatores da fermentação	50
4.3 Condução da fermentação	51
4.4 Aumento da capacidade de fermentação	52
Referências	55
Currículo do professor-autor	57



Palavra do professor-autor

Busca-se nesta proposta, uma ação que amplie a interação do saber com o resultado efetivo de desenvolvimento da área de Bioquímica, promovendo a troca entre os saberes acadêmico, técnico e popular, capazes de equacionar problemas que ameaçam o desenvolvimento de alternativas viáveis, não causadoras de degradação ambiental e promotoras do conhecimento bioquímico, capazes de gerar biocombustíveis.

Busca-se também proporcionar ao aluno o contato com a área de Bioquímica dando ênfase a aspectos relacionados à execução de processos e à produção, aplicáveis aos biocombustíveis, pois, Bioquímica é vida através de reações químicas que se ligam intimamente à vida dos combustíveis ativos não fósseis.

De imediato, ressaltamos que você pode contar conosco para superação de possíveis dificuldades, que porventura surgirem no decorrer deste conteúdo, bem como, para esclarecimentos inerentes ao meio profissional e para uma boa amizade.

“Benditos sejam os amigos que acreditam na tua verdade, ou te apontam a realidade. Porque amigo é a direção. Amigo é a base quando falta o chão!”
(Machado de Assis).

Prof. Dr. Valdecir Carlos Ferri



Apresentação da disciplina

Prezado (a) aluno (a),

A **Bioquímica** é voltada principalmente para a química dos processos biológicos que ocorrem em todos os seres vivos, enfocando a estrutura e função de componentes celulares como proteínas, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e outras biomoléculas. A Bioquímica é a única ciência que surgiu no século XX.

O objetivo deste material é proporcionar ao aluno o contato com a área de Bioquímica de biocombustíveis, dando ênfase a aspectos relacionados à execução de processos e à produção, de forma aplicada.

A **ementa** contempla definição, estrutura, nomenclatura, classificação e propriedades físico-químicas e funcionais das biomoléculas dos biocombustíveis relacionados com a produção e seus derivados. Fundamentos da bioquímica dos biocombustíveis. Fatores que afetam o desenvolvimento do técnico em biocombustíveis relativos ao curso. Principais reações e transformações bioquímicas durante as condições especiais da produção do biocombustível e de seus derivados.

O **conteúdo** será desenvolvido no decorrer do período previsto para oitenta horas divididas em quatro aulas. Em geral, o desenvolvimento de uma unidade terá a duração de dez dias letivos.

Na primeira aula, estudaremos os conceitos, processos e compostos básicos da bioquímica aplicada para biocombustíveis. Na segunda, o conteúdo versará a respeito de bioenergética responsável bioquimicamente pela geração de biocombustíveis. Na terceira, abordaremos os temas das reações bioquímicas aplicada à obtenção de biocombustíveis. E, para finalizar, na quarta aula, será desenvolvida a temática das fermentações bioquímicas responsáveis pela obtenção de biocombustíveis com preservada qualidade ambiental.

Prof. Dr. Valdecir Carlos Ferri



Projeto instrucional

Disciplina: Bioquímica (carga horária: 80h).

Ementa: Bioquímica de biocombustíveis é voltada principalmente para a química dos processos biológicos que ocorrem em todos os seres vivos, enfocando a estrutura e função de componentes celulares como proteínas, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e outras biomoléculas. Busca proporcionar ao aluno o contato com a área de bioquímica de biocombustíveis dando ênfase a aspectos relacionados à execução de processos e a produção, de forma aplicada.

AULA	OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM	MATERIAIS	CARGA HORÁRIA (horas)
1. Conceitos, processos e compostos básicos da bioquímica de biocombustíveis	Conhecer os principais fundamentos da bioquímica de biocombustíveis.	Ambiente virtual: plataforma Moodle. Apostila didática. Recursos de apoio: <i>links</i> , exercícios.	20
2. Bioenergética de biocombustíveis	Conhecer os principais agentes que alteram as características bioquímicas de biocombustíveis.	Ambiente virtual: plataforma Moodle. Apostila didática. Recursos de apoio: <i>links</i> , exercícios.	20
3. Reações bioquímicas na obtenção de biocombustíveis	Conhecer os principais fatores da transformação bioquímica da matéria-prima em biocombustíveis.	Ambiente virtual: plataforma Moodle. Apostila didática. Recursos de apoio: <i>links</i> , exercícios.	20
4. Fermentações bioquímicas na obtenção de biocombustíveis	Conhecer as reações de fermentações bioquímicas geradoras de biocombustíveis.	Ambiente virtual: plataforma Moodle. Apostila didática. Recursos de apoio: <i>links</i> , exercícios.	20

Aula 1 – Conceitos, processos e compostos básicos da bioquímica de biocombustíveis

Objetivos

Conhecer os principais fundamentos da bioquímica de biocombustíveis.

1.1 Origem da ciência bioquímica

A bioquímica é voltada principalmente para a química dos processos biológicos que ocorrem em todos os seres vivos, enfocando a estrutura e a função de componentes celulares como proteínas, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e outras biomoléculas. A Bioquímica é a única ciência que nasceu no século XX.

A história da ciência bioquímica é recente. Começou no início do século XX, com os primeiros estudos das vias metabólicas que sustentam a vida. Desde então, o avanço no conhecimento bioquímico tem sido marcado por descobertas científicas e avanços tecnológicos excepcionais que englobam o desenvolvimento da biologia molecular, da engenharia genética, da biotecnologia, das técnicas de clonagem, das terapias moleculares e celulares, da investigação com células estaminais, da engenharia de tecidos, da investigação das bases moleculares de patologias. Esses são alguns exemplos de áreas em que a prática bioquímica se vai expandindo.

No início do século XXI, a bioquímica é considerada uma ciência forte e reconhecida pelo estudo e capacidade de intervenção nos mecanismos moleculares que regulam a vida.

1.2 Conceito de bioquímica

Bioquímica é a ciência que estuda os processos químicos que ocorrem nos organismos vivos. Tratam da estrutura e função metabólica de componentes celulares como proteínas, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e outras biomoléculas.

Dentre os diversos tipos de biomoléculas, muitas são moléculas grandes e complexas (polímeros), longas cadeias formadas pela reunião de unidades fundamentais (monômeros). Cada tipo de biomolécula polimérica apresenta

unidades fundamentais diferentes. Por exemplo, as proteínas são polímeros cujas unidades monoméricas são os aminoácidos, enquanto os ácidos nucleicos (como o DNA) são polímeros compostos por cadeias de nucleotídeos.

O estudo da bioquímica abrange as propriedades de moléculas biológicas importantes, como as proteínas e os ácidos nucleicos e, em particular, a química de reações catalisadas por enzimas através de diversos temas de estudo como do código genético, da síntese de proteínas, do transporte de membrana celular e da transdução de sinal.

Os bioquímicos utilizam ferramentas e conceitos da química, particularmente da química orgânica e físico-química, para a elucidação do sistema vivo. A bioquímica é frequentemente confundida com análises clínicas, farmácia bioquímica, biologia molecular, genética e biofísica, que são áreas de estudo profundamente relacionadas a ela.

1.3 Forma bioquímica de obtenção de energia

Biocombustível é o combustível de origem biológica não fóssil. Normalmente é produzido a partir de uma ou mais plantas. Todo material orgânico gera energia, mas, o biocombustível só é fabricado em escala comercial a partir de produtos agrícolas como a cana de açúcar, mamona, soja, canola, babaçu, mandioca, milho e beterraba.

A evolução das espécies se apoia em novas maneiras de se obter energia das mais variadas fontes para melhor aproveitar as matérias-primas que a natureza oferece aos seres vivos. Seres mais eficazes na forma de obter energia têm-se mostrado mais adaptados, e seus descendentes se impõem na pirâmide evolutiva.

Um grupo numeroso de seres vivos se especializou em obter energia a partir da luz e de mais uma série de compostos químicos extraídos da terra e do ar: são os autótrofos (fotossintetizantes, como as plantas e o plâncton) capazes de sintetizar suas próprias fontes energéticas. Acontece que esses compostos são sintetizados em tamanha quantidade, que dificilmente são utilizados totalmente pelo autótrofo, sendo necessário armazená-los em grandes quantidades (por exemplo, o amido e os óleos das sementes) ou excretá-los, como é o caso do oxigênio.

Aproveitando-se desse “excesso” de alimentos, outro grupo de seres vivos, os heterótrofos, especializou-se em obter a energia necessária para suas reações orgânicas, alimentando-se dos seres autótrofos ou de seus dejetos

(os decompositores). Existem também algumas moléculas indispensáveis para o funcionamento das células vivas que só são sintetizadas pelos autótrofos, como alguns aminoácidos e as vitaminas. Os autótrofos, por sua vez, também necessitam de matéria-prima derivada dos heterótrofos, como o gás carbônico e os produtos da decomposição de seus tecidos.

De qualquer forma, essa relação que nasce da tentativa desesperada das espécies de se autopreservarem, forma um elo indissolúvel entre os **produtores** (autótrofos), os **consumidores** (heterótrofos) e os **decompositores**, construindo uma complexa teia alimentar que faz com que a Terra funcione como um gigantesco ser vivo e prossiga, lentamente, seus passos evolutivos.

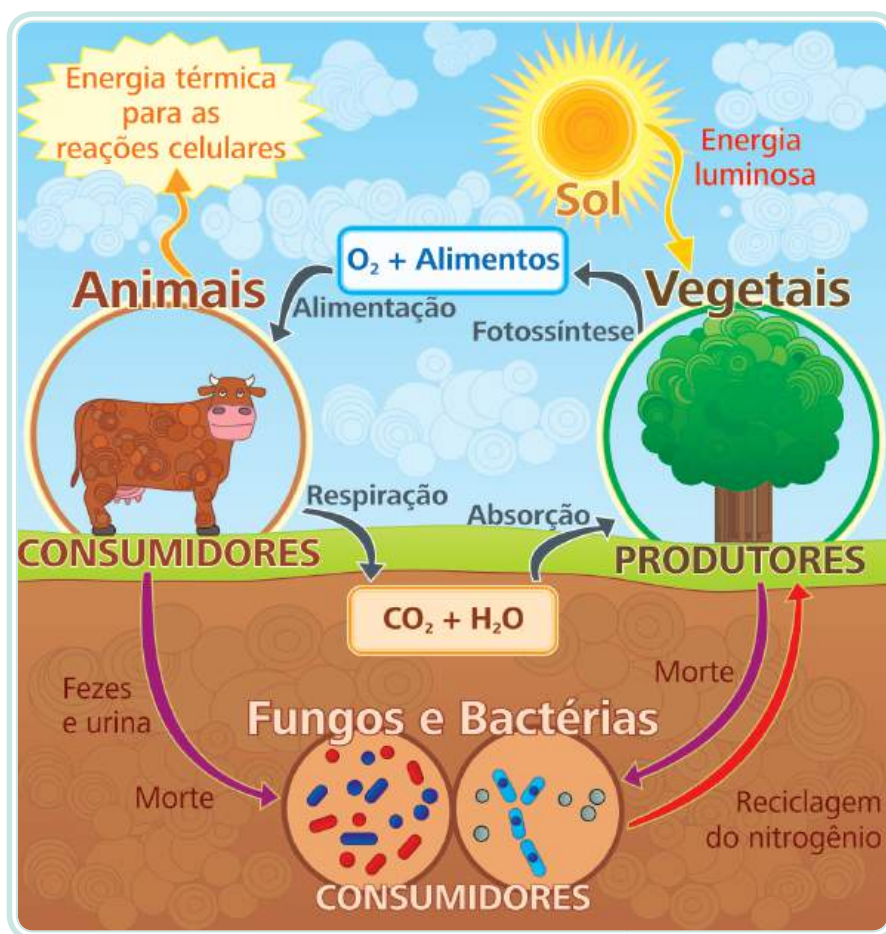


Figura 1.1: A relação entre os consumidores (herbívoros), os decompositores (bactérias e fungos) e os produtores (plantas)

Fonte: <http://www.lamtec-id.com/energias/biocombustiveis.php>

O ato de obter substratos, para as reações orgânicas básicas que ocorrem no interior das células dos seres vivos, constitui a alimentação.

Apesar de as relações bioenergéticas entre as biomoléculas serem fundamentais para a biologia celular, biomoléculas que não produzem energia de forma direta possuem funções chaves nesse processo.

Basicamente, os nutrientes de origem alimentar são fornecidos pelos carboidratos (açúcares), lipídios (gorduras) e proteínas que possuem como função primordial a produção de energia na célula. Outros nutrientes fundamentais à vida são as vitaminas, os minerais e as fibras. A água corresponde ao elemento químico em maior quantidade nos seres vivos (cerca de 70% do peso total) e é o solvente dos demais compostos químicos celulares. É, portanto, indispensável na alimentação.

1.4 Processos bioquímicos envolvidos em biocombustíveis

Combustão ou queima é uma reação química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, para liberar calor. Em uma combustão completa, um combustível reage com um comburente, e como resultado se obtém compostos resultantes da união de ambos, além de energia. Alguns desses compostos são os principais agentes causadores do efeito estufa. De uma forma geral:

Equação 1.1



Exemplos:



A combustão de um combustível líquido em uma atmosfera oxidante acontece, na verdade, em forma gasosa. Isso quer dizer, quem queima é o vapor, não o líquido. Portanto, um líquido inflamável normalmente só irá pegar fogo acima de certa temperatura, que é seu ponto de fulgor. Abaixo dessa temperatura, o líquido não irá evaporar com rapidez suficiente para sustentar o fogo, caso a fonte de ignição seja removida.

Ponto de combustão é a temperatura mínima necessária para que um combustível desprenda vapores ou gases combustíveis que, combinados com oxigênio do ar e em contato com uma chama ou centelha (agente ígneo) externa, inflamem-se e se mantenham queimando, mesmo com a retirada do agente ígneo, em face de quantidade de vapores liberados àquela temperatura, bem como, do aumento da temperatura provocada pela queima.

Catalisador é toda substância que acelera uma reação, diminuindo a energia de ativação, diminuindo a energia do complexo ativado, sem ser consumido, durante o processo. Um catalisador normalmente promove um caminho (mecanismo) molecular diferente para a reação. Por exemplo, hidrogênio e oxigênio gasosos são virtualmente inertes à temperatura ambiente, mas reagem rapidamente quando expostos à platina que, por sua vez, é o catalisador da reação. Catalisadores sintéticos comerciais são extremamente importantes.

Aproximadamente um terço de todo material do produto nacional bruto dos Estados Unidos da América envolve um processo catalítico em alguma etapa entre a matéria-prima e os produtos acabados. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, uma barreira de energia mais barata), pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade. O catalisador pode diminuir a energia de ativação, aumentando a velocidade da reação.

Um **combustível** é qualquer substância que reage com o oxigênio (ou outro comburente), liberando energia, usualmente de modo vigoroso, na forma de calor, chamas e gases. Supõe a liberação da energia nele contida em forma de energia potencial a uma forma utilizável. Em geral, se trata de algo susceptível de combustão, mas há exceções que se explicam a seguir.

No meio em que vivemos existem várias substâncias que são ou podem ser usadas como combustível. Entre as sólidas incluem-se o carvão, a madeira e a turfa. O carvão é queimado em caldeiras para esquentar água, que pode vaporizar-se para mover máquinas a vapor, ou diretamente para produzir calor utilizável em usos térmicos (calefação). A turfa e a madeira são utilizadas principalmente para a calefação doméstica e industrial. A turfa foi utilizada para a geração de energia nas locomotivas, que utilizavam madeira como combustível, muito comum no passado.

Entre os líquidos usados como combustível encontram-se os de origem vegetal ou animal como o álcool e os óleos vegetais de rícino e gorduras.

A partir do século XX surgem os combustíveis minerais considerados fósseis; são os derivados do petróleo como o óleo diesel, o querosene e a gasolina (ou nafta). Entre os combustíveis gasosos estão o gás natural ou os GLP (Gases Liquefeitos de Petróleo) representados pelo propano e o butano. As gasolinas e até os gases são utilizados para os motores de combustão interna.

Nos corpos dos animais em geral, o combustível principal é constituído por carboidratos, lipídios e, em certas circunstâncias, as proteínas, que proporcionam energia para os músculos, o crescimento e os processos de renovação e regeneração celular.

Por extensão, chamam-se também combustíveis as substâncias empregadas para produzir energia no reator nuclear no processo de fissão nuclear, embora esse processo não seja de forma alguma uma combustão.

Tampouco é um combustível, na acepção estrita do termo, o hidrogênio quando utilizado na fusão nuclear, processo que proporciona grandes quantidades de energia, no que se fundem quatro átomos de hidrogênio para converter-se em um de hélio. Esse meio de obtenção de energia não foi dominado adequadamente pelo homem (mas que em sua forma mais violenta, é a bomba de hidrogênio, conhecida como Bomba H). No Universo é comum, posto que é a fonte de energia das estrelas.

Os combustíveis fósseis são misturas de compostos orgânicos extraídos do subsolo com o propósito de produzir energia por combustão. A origem desses compostos são seres vivos que morreram há milhões de anos. Consideram-se combustíveis fósseis o carvão, procedente de bosques do período carbonífero, o petróleo e o gás natural procedente de outros organismos.

1.5 Compostos bioquímicos do biocombustível

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), também chamado álcool etílico e, na linguagem popular, simplesmente álcool, é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído, encontrada em bebidas como cerveja, vinho e aguardente, bem como na indústria de perfumaria. No Brasil, tal substância é também muito utilizada como combustível de motores de explosão, constituindo assim um mercado em ascensão para um combustível obtido de maneira renovável e para o estabelecimento de uma indústria química de base sustentada na utilização de biomassa de origem agrícola e renovável.

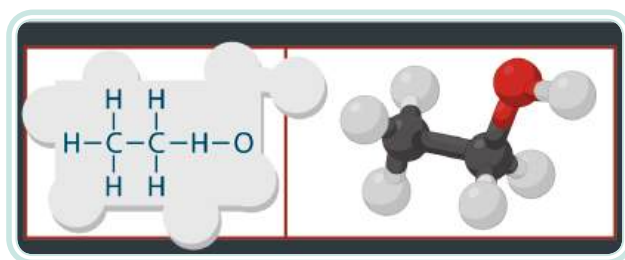


Figura 1.2: Fórmula e estrutura do etanol

Fonte: www.desciclopedia.ws

O álcool etílico (etanol) é o mais comum dos álcoois. Os álcoois são compostos que têm grupos hidroxilo ligados a átomos de carbono sp^3 . Podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico.

No Brasil, os índios produziam o cauim, uma fermentação da mandioca cozida ou de sucos de frutas, mastigados e depois fervidos. As técnicas de produção do álcool, na antiguidade apenas restritas à fermentação natural ou espontânea de alguns produtos vegetais como açúcares, começaram a se expandir a partir da descoberta da destilação – procedimento que se deve aos árabes.

No século XIX, fenômenos como a industrialização expandem ainda mais o mercado do álcool, que alcança um protagonismo definitivo, ao mesmo ritmo em que se vai desenvolvendo a sociedade de consumo no século XX. O seu uso é vasto: em bebidas alcoólicas, na indústria farmacêutica, como solvente químico, como combustível ou ainda com antídoto.

O metanol, também conhecido como álcool metílico, é um composto químico com fórmula química CH_3OH . Líquido, inflamável, possui chama invisível, fundindo-se a cerca de $-98^\circ C$.

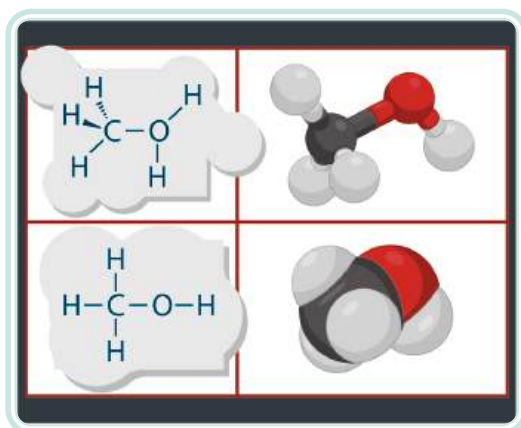


Figura 1.3: Fórmula e estrutura do metanol

Fonte: www.desciclopedia.ws

O **1-propanol** é composto químico, um álcool primário com a fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. É também conhecido como **n-propanol**, **álcool 1-propílico**, **álcool n-propílico**, ou simplesmente **propanol**. É um isômero do álcool isopropílico (2-propanol). É usado como um solvente na indústria farmacêutica, para resinas e ésteres de celulose.

O **1-propanol** é formado naturalmente em pequenas quantidades durante muitos processos de fermentação.

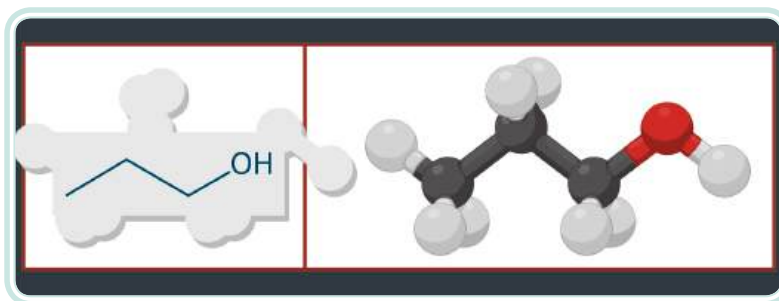


Figura 1.4: Fórmula e estrutura do propanol

Fonte: www.desciclopedia.ws

Butanol é um álcool, por isso, também chamado popularmente de álcool butílico. Tem quatro átomos de carbono em sua cadeia molecular e é representado por $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. É utilizado com solvente e combustível.

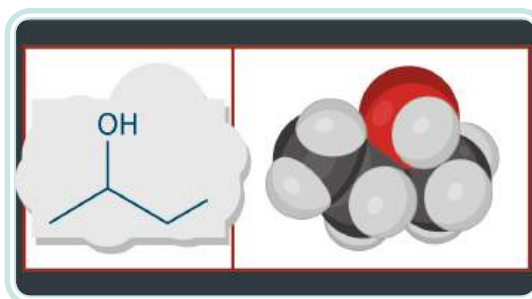


Figura 1.5: Fórmula e estrutura do butanol

Fonte: www.desciclopedia.ws

Resumo

Bioquímica é a ciência que estuda os processos químicos que ocorrem nos organismos vivos. Esses processos químicos, tratam da estrutura e da função metabólica de componentes celulares como proteínas, carboidratos, lipídios, ácidos nucleicos e outras biomoléculas. A evolução das espécies se apoia em novas maneiras de se obter energia das mais variadas fontes para melhor aproveitar as matérias-primas que a natureza oferece aos seres vivos. Seres mais eficazes na forma de obter energia têm-se mostrado mais adaptados, e

seus descendentes se impõem na pirâmide evolutiva. Basicamente, os nutrientes de origem alimentar são fornecidos pelos carboidratos (açúcares), lipídios (gorduras) e proteínas que possuem como função primordial a produção de energia na célula. Outros nutrientes fundamentais à vida são as vitaminas, os minerais e as fibras. A água corresponde ao elemento químico em maior quantidade nos seres vivos (cerca de 70% do peso total) e é o solvente dos demais compostos químicos celulares. É, portanto, indispensável na alimentação. Combustão ou queima é uma reação química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, para liberar calor. Em uma combustão completa, um combustível reage com um comburente, e como resultado, obtém-se compostos resultantes da união de ambos, além de energia. Alguns desses compostos são os principais agentes causadores do efeito estufa. O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), também chamado álcool etílico e, na linguagem popular, simplesmente álcool, é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído. Os combustíveis fósseis são misturas de compostos orgânicos que se extraem do subsolo com o propósito de produzir energia por combustão.

Atividades de aprendizagem



1. Substância que reage com o oxigênio (ou outro comburente) liberando energia, usualmente de modo vigoroso, na forma de calor, chamas e gases, supõe a liberação da energia nele contida em forma de energia potencial a uma forma utilizável, é chamada:
 - a) Biodiesel
 - b) Reacionária
 - c) Impulsionária
 - d) Combustível
 - e) Comburente
2. Butanol é um álcool popularmente chamado de:
 - a) Álcool automotivo
 - b) Álcool butílico

c) Álcool estrada

d) Álcool benéfico

e) Álcool utanol

3. É toda e qualquer substância que promove a aceleração de uma reação química, através das diminuições das energias de ativação e a do complexo ativado, sem que haja seu autoconsumo durante o processo:

a) Corrosiva

b) Fibrilar

c) Catalítica

d) Catalisador

e) Coesiva

4. Assinale com F para falso e com V para verdadeiro.

() Combustão ou queima é uma reação química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, para liberar calor.

() Os combustíveis fósseis são misturas de compostos orgânicos que são extraídas do subsolo com o propósito de produzir energia por combustão.

Aula 2 – Bioenergética de biocombustíveis

Objetivos

Conhecer os principais agentes que alteram as características bioquímicas de biocombustíveis.

2.1 Biocombustíveis e sua tipologia

Biocombustíveis são fontes renováveis de energia, derivados de matérias agrícolas como plantas oleaginosas, biomassa florestal, cana de açúcar e de outras matérias orgânicas. Existem vários tipos de biocombustíveis: bioetanol, biodiesel, biogás, biomassa, biometanol, bioéter dimetílico, bio-ETBE, bio-MTBE, biocombustíveis sintéticos, bio-hidrogênio. Os principais biocombustíveis são: a biomassa, o bioetanol, o biodiesel e o biogás.

2.2 Fontes de energia bioquímica

2.2.1 Biomassa

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os organismos capazes de realizar fotossíntese (ou derivados deles) podem ser utilizados como biomassa. Exemplo: restos de madeira, estrume de gado, óleo vegetal ou até mesmo o lixo urbano. Está se fazendo o possível para se obter a energia da biomassa, já que o petróleo e o carvão mineral têm previsão de acabar, a energia elétrica está cada vez mais escassa (por depender da força da água) e a energia nuclear é perigosa. Outro fator importante é que a humanidade está produzindo cada vez mais lixo. Este é capaz de produzir energia. Assim, o volume de lixo poderia ser utilizado como fonte de energia, o que ajudaria não apenas na redução de custos, mas resolveria vários problemas: diminuição da bioenergética de biocombustíveis, nível de poluição ambiental, contenção do volume de lixo das cidades e aumento da produção de energia. Com as vantagens de gerar energia limpa e renovável, com menor corrosão de equipamentos, os resíduos emitidos pela sua queima não interferem no efeito estufa, de ser uma fonte de energia, de ser descentralizadora de renda, de reduzir a dependência de petróleo por parte de países subdesenvolvidos, de diminuir o lixo industrial (já que ele pode ser útil na produção de biomassa), e de ter baixo custo de implantação e manutenção.

Existem quatro formas de transformar a biomassa em energia:

- a) **Pirólise** – através dessa técnica, a biomassa é exposta a altíssimas temperaturas sem a presença de oxigênio, visando acelerar a decomposição da mesma. O que sobra da decomposição é uma mistura de gases (CH_4 , CO e CO_2 – respectivamente, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono), líquidos (óleos vegetais) e sólidos (basicamente, carvão vegetal).
- b) **Gaseificação** – assim como na pirólise, a biomassa também é aquecida na ausência do oxigênio, gerando como produto final um gás inflamável. Esse gás ainda pode ser filtrado, visando à remoção de alguns componentes químicos residuais. A diferença básica em relação à pirólise é o fato de a gaseificação exigir menor temperatura e resultar apenas em gás.
- c) **Combustão** – aqui a queima da biomassa é realizada a altas temperaturas na presença abundante de oxigênio, produzindo vapor à alta pressão. Esse vapor geralmente é utilizado em caldeiras ou para movimentar turbinas. É uma das formas de energia mais comum hoje em dia, e sua eficiência energética se situa na faixa de 20 a 25%.
- d) **Co-combustão** – essa prática propõe a substituição de parte do carvão mineral utilizado em uma termoeletrônica por biomassa. Dessa forma, reduz-se significativamente a emissão de poluentes (principalmente dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, responsáveis pela chuva ácida). A faixa de desempenho da biomassa se encontra entre 30 e 37%, sendo por isso, uma opção bem atrativa e econômica atualmente.

2.2.2 Bioetanol

O bioetanol é a obtenção do etanol através da biomassa, para ser usado diretamente como combustível ou se juntar com os ésteres do óleo vegetal e formar um combustível. A esse processo se dá o nome de transesterificação.

O etanol é um álcool incolor, volátil, inflamável e totalmente solúvel em água, derivado da cana de açúcar, do milho, da uva, da beterraba ou de outros cereais, produzido através da fermentação da sacarose.

Comercialmente, é conhecido como álcool etílico e sua fórmula molecular é $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ou $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

O etanol é hoje um produto de diversas aplicações no mercado, largamente utilizado como combustível automotivo na forma hidratada ou misturado à gasolina. Também tem aplicações em produtos como perfumes, desodorantes, medicamentos, produtos de limpeza doméstica e bebidas alcoólicas.

Merece destaque como uma das principais fontes energéticas do Brasil, além de ser renovável e pouco poluente. Quando utilizado como combustível em automóveis, representa uma alternativa à gasolina de petróleo. O Brasil é hoje o maior produtor mundial de etanol. Destacam-se na produção do etanol os estados de São Paulo e Paraná, respondendo juntos por quase 90% da safra total produzida.

Além disso, o Brasil lidera a produção mundial de cana de açúcar (principal matéria-prima do etanol), sendo essa uma indústria que movimenta vários bilhões de dólares por ano e que torna o país menos dependente das oscilações de preço do petróleo.

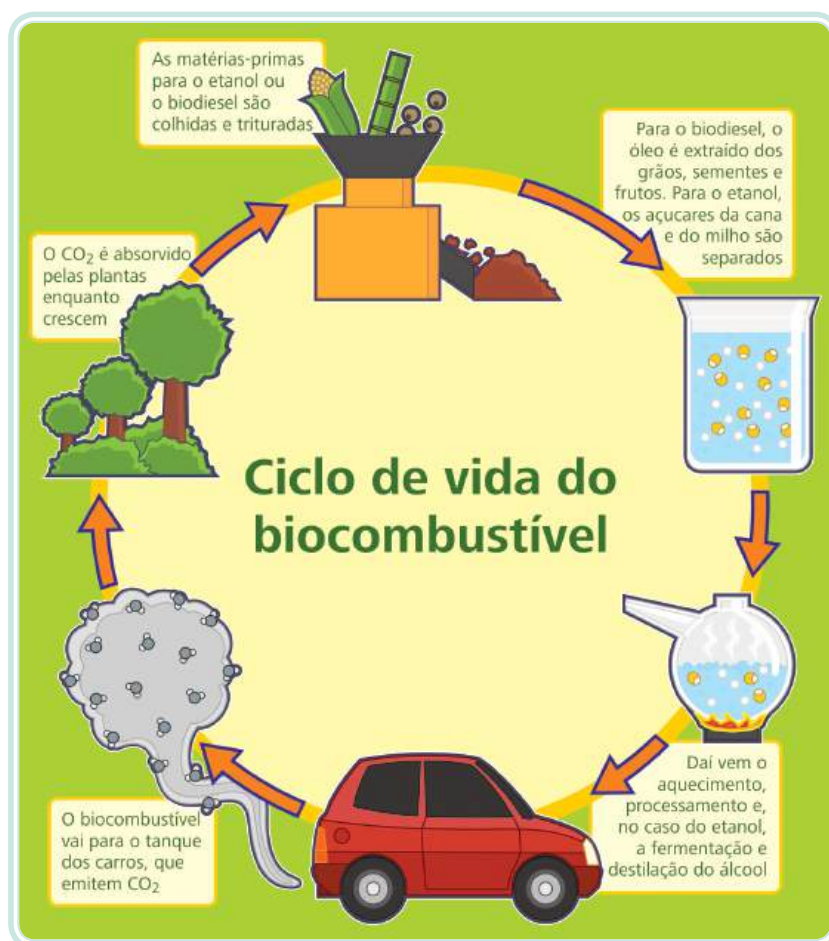


Figura 2.1: Representação esquemática do ciclo de vida do biocombustível

Fonte: <http://cincoerres.wordpress.com>

2.3 Compostos bioquímicos energéticos do biocombustível

Os **compostos ou moléculas orgânicas** são as substâncias químicas que contêm na sua estrutura sempre carbono e hidrogênio e, muitas vezes, oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, boro, halogênios e outros.

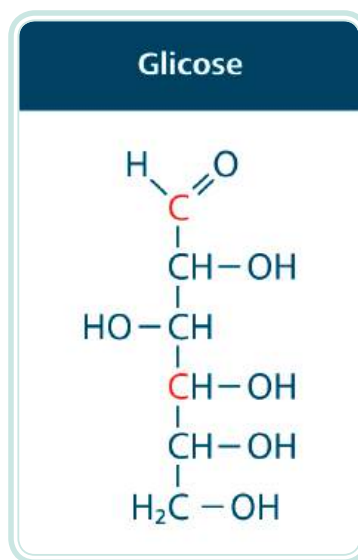


Figura 2.2: Esquema de estruturação da glicose

Fonte: www.pubs.acs.org/journal/bichaw

As moléculas orgânicas podem ser:

- a) Moléculas orgânicas naturais** – são sintetizadas pelos seres vivos, denominadas biomoléculas e estudadas pela bioquímica.
- b) Moléculas orgânicas artificiais** – são substâncias que não existem na natureza, são fabricadas pelo homem, como os plásticos. A maioria dos compostos orgânicos puros são produzidos artificialmente.

A linha que divide as moléculas orgânicas das inorgânicas tem originado polêmicas e historicamente tem sido arbitrária, porém, geralmente os compostos orgânicos apresentam carbono ligado a hidrogênio, e os compostos inorgânicos não. Desse modo, o ácido carbônico é inorgânico, entretanto, o ácido fórmico, o primeiro ácido carboxílico, é orgânico. O anidrido carbônico e o monóxido de carbono são compostos inorgânicos. Portanto, todas as moléculas orgânicas contêm carbono, porém, nem todas as moléculas que têm carbono, são moléculas orgânicas.

2.3.1 Glicerina

Glicerol ou propano -1,2,3-triol (IUPAC, 1993) é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O nome se origina da palavra grega *glykos* (γλυκός), que significa doce. O termo **glicerina** se refere ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%.

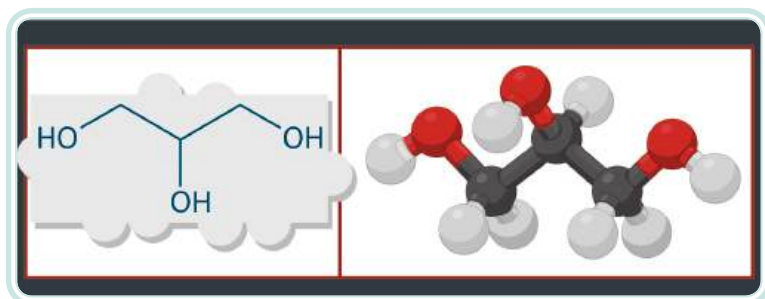


Figura 2.3: Fórmula e estrutura da glicerina

Fonte: www.desciclopedia.ws

O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal (veja nos itens 2.3.2 Óleo vegetal e 2.3.3 Gordura) em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos, tais como, o ácido esteárico, oléico, palmítico e láurico para formar a molécula de triacilglicerol.

Os óleos de coco e de palma (dendê) contêm uma alta quantidade (70 – 80%) de ácidos graxos com cadeia carbônica de 6 a 14 carbonos. Esses óleos rendem muito mais glicerol do que os óleos que contêm ácidos graxos de 16 a 18 carbonos, tais como gorduras, óleo de algodão, soja, oliva e palma.

O glicerol combinado está presente também em todas as células animais e vegetais, fazendo parte de sua membrana celular na forma de fosfolipídios. Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol, nos Estados Unidos, ainda provém dos glicerídeos (óleos e gorduras naturais) e o restante, da produção do glicerol sintético (subproduto da fabricação de propileno), da produção de ácidos graxos e também de ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% desta foram oriunda de indústrias responsáveis pela produção de biodiesel.

2.3.2 Óleo vegetal

O **óleo vegetal** é uma gordura extraída de plantas e formada por triglicerídeo. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração de óleo, na prática, este é extraído na sua maioria (quase exclusivamente) das sementes.

Os óleos vegetais são utilizados como óleo de cozinha, componente de tinta, lubrificante de peça automotiva, ingrediente de cosmético e produto farmacêutico, fonte de queima para iluminação, combustível (biodiesel ou puro) e para usos industriais. Alguns tipos de óleos, tais como o óleo de colza, algodão ou rícino são, sem o devido processamento prévio, impróprios para consumo humano.

Como todas as gorduras, os óleos vegetais são ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos gordos, sendo insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. Tem sido geradores de impactos ambientais, pois jogados em pias, podem causar grandes danos às tubulações e ao meio ambiente.

Fontes comuns de óleos vegetais:

- a) Óleos à base de sementes** – algodão, amendoim, caju, colza, girassol, linhaça, mamona, milho, mostarda, papoula, soja e uva.
- b) Óleos à base de vegetais** – abacate, abóbora, alperce, avelã, azeitona, coco, nozes e palma.

O termo **óleo** se refere a uma classe de substâncias que, por convenção, deve apresentar-se no estado líquido e viscoso nas condições ambientes de temperatura e pressão ao nível do mar. Os óleos são hidrofóbicos (não se misturam com a água) e lipofílicos (misturam-se com outros óleos).

Entre as origens dos óleos, temos a vegetal, animal e mineral.

Os óleos de origem mineral podem ser utilizados também como antiferrugínicos ou desengordurantes. Entre eles temos o óleo diesel, que é preferencialmente utilizado como combustível nos motores diesel, mas que pode ser usado como substituto da lenha, na geração de calor para a movimentação de turbinas, ou no aquecimento de caldeiras.

Os óleos vegetais são extraídos de plantas chamadas oleaginosas, em geral de seus frutos. São extraídos de uma forma bruta e devem passar por processos químicos e/ou físicos de refinação para serem consumidos como alimento.

2.3.3 Gordura

A **gordura** é um termo genérico para uma classe de lipídios. As gorduras ou **graxas** produzidas por processos orgânicos, tanto por vegetais como por animais, consistem de um grande grupo de compostos, geralmente, solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. Sua insolubilidade na água se deve à sua estrutura molecular, caracterizada por longas cadeias carbônicas. Por ter menor densidade, esta flutua quando misturada em água. As gorduras têm sua cadeia quebrada no organismo pela ação de uma enzima chamada lipase, produzida pelo pâncreas.

Quimicamente as gorduras são sintetizadas pela união de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol, formando um triéster. Elas são chamadas de triglicerídeos ou, mais corretamente, de triacilgliceróis. As gorduras podem ser sólidas ou líquidas em temperatura ambiente, dependendo de sua estrutura e de sua composição. Usualmente o termo **gordura** se refere aos triglicerídeos em seu estado sólido, enquanto o termo óleo, aos triglicerídeos no estado líquido.

As gorduras podem ser diferenciadas em gordura saturada e gordura insaturada, dependendo da sua estrutura química. As gorduras saturadas são encontradas normalmente nos animais, no coco e no óleo de palma, enquanto as insaturadas nos demais vegetais.

Gordura saturada é a gordura que consiste de triacilglicerídeos os quais contêm somente ácidos graxos saturados. Apresenta uma ligação simples entre carbonos e é normalmente encontrada em estado sólido. É a gordura produzida por animais; já as plantas produzem as gorduras insaturadas, que geralmente são líquidas. É a principal gordura responsável pela aterosclerose. Eleva o nível de produção de LDL, gerando placas de ateroma que aumentam as chances de ataque cardíaco e derrame cerebral. Elas são encontradas em carnes de frangos, gados e etc.

Uma **gordura insaturada** é uma gordura ou ácido graxo na qual uma ou mais ligações duplas estão presentes na cadeia do ácido graxo. É normalmente encontrada em estado líquido.

2.3.4 Lipídios

Lipídeos ou **lipídios** são biomoléculas compostas por carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), fisicamente caracterizadas por serem insolúveis em água, e solúveis em solventes orgânicos, como o álcool, benzina, éter, clorofórmio e acetona. A família de compostos designados por lipídios é muito vasta. Cada grama de lipídio armazena 9 quilocalorias de energia, enquanto cada grama de glicídio ou proteína armazena somente 4 quilocalorias.

É importante que se consuma moderadamente os lipídeos, pois além de conterem maior valor energético, não são os primeiros nutrientes utilizados pela célula quando ela gasta energia, podendo ficar acumulados no organismo humano.

2.3.5 Hidroxila

A **hidroxila** ou **hidróxilo** (também chamada de oxidrila) é um grupo funcional presente nas bases dos hidróxidos, representado pelo radical OH^- e formado por um átomo de hidrogênio e um de oxigênio. Obtidas geralmente através da dissociação de uma base, as hidroxilas também determinam o caráter ácido-básico (pH) de uma solução, sendo que, quanto maior sua concentração, maior é o caráter básico e menor o ácido.

Grupos inorgânicos que contêm hidroxilas são denominados hidróxidos. São exemplos de hidróxidos: hidróxido de sódio – soda cáustica (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

Exemplos de substâncias orgânicas cujas moléculas contêm hidroxila são os álcoois e os fenóis. **Alquila** ou **alcoila** (também são usadas as variações alquil e alquilo) é um radical orgânico monovalente de fórmula geral $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^-$, formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto saturado.

2.3.6 Álcool

O **álcool** (do árabe *al-kohul*) é uma classe de compostos orgânicos que possui na sua estrutura um ou mais grupos de oxidrilas, R-OH na qual R é um radical alquila.

Na nomenclatura recebem a terminação **il**, **ila** ou **ilo**. Podemos tomar como exemplos a metila (cloreto de metila e o nitrato de metila), a etila (acetato de etila e o chumbo tetraetila), isopropila (cloreto de isopropila) e a pentila (etanoato de pentila).

2.4 Geração de energia bioquímica para biocombustíveis

2.4.1 Queima

Gera vapor capaz de mover uma turbina que, a partir de um gerador, vai produzir energia elétrica. O problema é a derrubada ilegal de árvores para fins energéticos, que já destruiu muitas florestas em todo o mundo. Para ser incluída como fonte renovável é preciso ser explorada de forma sustentável. O ideal é usar resíduos como biomassa, evitando-se ao máximo o plantio de árvores exóticas, como o eucalipto, com esta finalidade.

2.4.2 Decomposição

Gera gás metano, também conhecido como biogás, que pode ser usado para aquecimento. No meio rural, aproveitam-se os dejetos dos animais, principalmente de vacas e porcos. No meio urbano, pode-se capturar o metano dos aterros de lixo e do lodo dos sistemas de tratamento de esgotos.

2.4.3 Extração e/ou transformação

A partir da extração do óleo ou da obtenção do álcool de alguma planta. Geram-se:

- **Álcool hidratado** (Álcool Etílico Hidratado Combustível – AEHC) – elaborado a partir da cana de açúcar, substitui integralmente a gasolina e o diesel, mas, o motor precisa estar adaptado para isso. Tratando-se de uma tecnologia brasileira, seu uso foi incentivado pelo governo com o lançamento do Proálcool, na década de 1970. Os modernos motores flex (bicombustíveis) já saem de fábrica adaptados para funcionar a álcool e à gasolina. Não se deve confundir-lo com o álcool anidro (álcool etílico anidro combustível – AEAC) que, no Brasil, é adicionado atualmente à gasolina na proporção de 25% (países como Estados Unidos, Coreia e Japão também estão promovendo essa adição).
- **Biodiesel** – os óleos gerados por plantas como mamona, dendê, girasol, soja, pinhão manso, amendoim, etc. podem ser utilizados puros (*in natura*) como combustível em motores adaptados, ou transformados em biodiesel – a partir de um processo de “transesterificação” – a ser misturado ao óleo diesel proveniente do petróleo. Essa mistura pode ser em qualquer proporção. A partir de 2008, a mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel passou a ser obrigatória em todo o Brasil; a partir de 2013, a mistura obrigatória será de 5%.

Em proporção pequena (até 6%), o motor a ser alimentado com este combustível não precisa passar por adaptação. Pela sigla do produto é possível saber qual a concentração de biodiesel existente no diesel de petróleo: B2, B5 e B20, por exemplo, significam uma concentração de 2%, 5% e 20% de biodiesel, respectivamente. Ou seja, somente o chamado B100 é um biodiesel puro.

- **H-Bio** – o mais novo combustível desenvolvido pela Petrobras, lançado no mercado em 2007. Diferencia-se do biodiesel pelo processo de produção, mas, os dois contam com um percentual de óleo vegetal adicionado ao diesel do petróleo. Neste primeiro momento, a estatal escolheu o óleo de soja devido à sua elevada produção no país, de cerca de 5,6 milhões de toneladas ao ano, em detrimento à produção de menos de 200 mil toneladas anuais de óleos derivados de outros grãos. Tal escolha vai propiciar a produção de cerca de 840 milhões de litros de biodiesel por ano.

2.5 Influência bioquímica na característica do biocombustível

Um mito foi criado quanto à utilização de etanol no processo de transesterificação: seu uso como reagente não seria adequado ao processo.

Neste ponto vale ressaltar que o emprego do álcool etílico na produção de biodiesel depende do tipo de tecnologia utilizada; para evitar reações de saponificação, deve-se utilizar o álcool anidro (grau de pureza maior que 99%).

2.5.1 Fontes alternativas de óleos e gorduras

O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, porém, nem todas as fontes de ácidos graxos viabilizam o processo em nível industrial. Os resíduos graxos também aparecem como matéria-prima para a produção do biodiesel. Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refinação, a matéria graxa dos esgotos, óleos ou gorduras vegetais ou animais fora de especificação, ácidos graxos, etc. Algas são uma possível fonte alternativa de óleos.

2.5.2 Separação dos ésteres da glicerina

Após a reação de transesterificação, os ésteres resultantes devem ser separados da glicerina, dos reagentes em excesso e do catalisador da reação. Isso pode ser feito em duas etapas: primeiro (primeira etapa), separa-se a glicerina via decantação ou centrifugação. Em seguida (segunda etapa), eliminam-se

os sabões, restos de catalisador e de metanol/etanol por um processo de (1) lavagem com água e borbulhação ou (2) utilização de silicato de magnésio seguido de filtração, ou (3) por destilação, que dispensa o uso de produtos químicos para promover a purificação.

2.5.3 Bioquímica dos ácidos graxos nas características do combustível

Os ácidos graxos diferem entre si em três características:

- a) O tamanho de sua cadeia hidrocarbônica.
- b) O número de insaturações.
- c) A presença de grupamento químico.

Quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúico, araquidônico ou eicosanoico) devido ao processo de preaquecimento tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas.

Quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor qualidade à combustão. Convém lembrar, no entanto, que um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios). Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado.

Dessa forma, tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os de poli insaturados (linoléico, linolênico) possuem alguns inconvenientes. De uma forma geral, um biodiesel com predominância de ácidos graxos combinados monoinsaturados (oléico, ricinoléico) são os que apresentam os melhores resultados.

Enzimas – são um grupo de substâncias orgânicas de natureza, normalmente proteica (existem também enzimas constituídas de RNA, as ribozimas), com

atividade intra ou extracelular que têm funções catalisadoras, catalisando reações químicas que, sem a sua presença, dificilmente aconteceriam.

Isso é conseguido através do abaixamento da energia de ativação necessária para que se dê uma reação química, resultando no aumento da velocidade da reação e possibilitando o metabolismo dos seres vivos. A capacidade catalítica das enzimas torna-as adequadas para aplicações industriais, como na indústria farmacêutica ou na alimentar.

Em sistemas vivos, a maioria das reações bioquímicas dá-se em vias metabólicas, que são sequências de reações em que o produto de uma reação é utilizado como reagente na reação seguinte. Diferentes enzimas catalisam diferentes passos de vias metabólicas, agindo de forma concentrada de modo a não interromper o fluxo nessas vias. Cada enzima pode sofrer regulação da sua atividade, aumentando-a, diminuindo-a ou mesmo interrompendo-a, de modo a modular o fluxo da via metabólica em que se insere.

Resumo

Biocombustíveis são fontes renováveis de energia, derivados de matérias agrícolas como plantas oleaginosas, biomassa florestal, cana-de-açúcar e outras matérias orgânicas. A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os organismos capazes de realizar fotossíntese (ou derivados deles) podem ser utilizados como biomassa. O etanol é um álcool incolor, volátil, inflamável e totalmente solúvel em água, derivado da cana-de-açúcar, do milho, da uva, da beterraba ou de outros cereais, produzido através da fermentação da sacarose. O bioetanol é a obtenção do etanol através da biomassa, para ser usado diretamente como combustível ou se juntar com os ésteres do óleo vegetal e formar um combustível. A esse processo se dá o nome de transesterificação. Os compostos ou moléculas orgânicas são as substâncias químicas que sempre contêm na sua estrutura carbono e hidrogênio e, muitas vezes, oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, boro, halogênio e outros. O biodiesel é composto por óleos gerados por plantas como mamona, dendê, girassol, soja, pinhão manso, amendoim, etc. Podem ser utilizados puro (*in natura*) como combustível em motores adaptados ou transformados em biodiesel, proveniente do processo de transesterificação.

Atividades de aprendizagem



1. É uma classe de substâncias que, por convenção, deve apresentar-se no estado líquido e viscoso nas condições ambientes de temperatura e pressão ao nível do mar. São hidrofóbicos (não se misturam com a água) e lipofílicos. Sua origem é vegetal, animal ou mineral. Esta é a descrição de:
 - a) Proteína
 - b) Lubrificante
 - c) Gordura
 - d) Óleo
 - e) Graxa
2. Preencha a lacuna: É a gordura _____ que consiste de triacilglicerídios. Apresenta uma ligação simples entre carbonos e é normalmente encontrada em estado sólido.
3. São um grupo de substâncias orgânicas de natureza, normalmente proteica (existem também constituídas de RNA). Apresentam atividade intra ou extra celular com funções catalisadoras, catalisando reações químicas que, sem a sua presença, dificilmente aconteceriam. Esta é a descrição de:
 - a) RNA
 - b) Moléculas
 - c) Enzimas
 - d) DNA
 - e) Ácidos graxos
4. A decomposição, processo de produção de energia, a partir da biomassa gera gás metano que pode ser usado para aquecimento, quando capturado dos aterros de lixo e do lodo dos sistemas de tratamento de esgotos. Esse gás é conhecido, também, como:

- a) Biodiesel
- b) Biodecomposto
- c) Bioetanol
- d) Biorreator
- e) Biogás

5. Assinale a alternativa que apresenta o óleo gerado por plantas como mamona, dendê, girassol, soja, pinhão manso, amendoim, que pode ser utilizado puro (*in natura*) ou como combustível transformado a partir de um processo de “transesterificação” a ser misturado ao óleo diesel proveniente do petróleo.

- a) Biogás
- b) Biodiesel
- c) Biorreator
- d) Biodecomposto
- e) Bioetanol

Aula 3 – Reações bioquímicas na obtenção de biocombustíveis

Objetivos

Conhecer os principais fatores da transformação bioquímica da matéria-prima em biocombustíveis.

3.1 Bioquímica de obtenção de biodiesel

O **biodiesel** é um éster de ácido graxo, renovável e biodegradável obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador (reação conhecida como transesterificação). Pode ser obtido, também, pelos processos de craqueamento e esterificação.

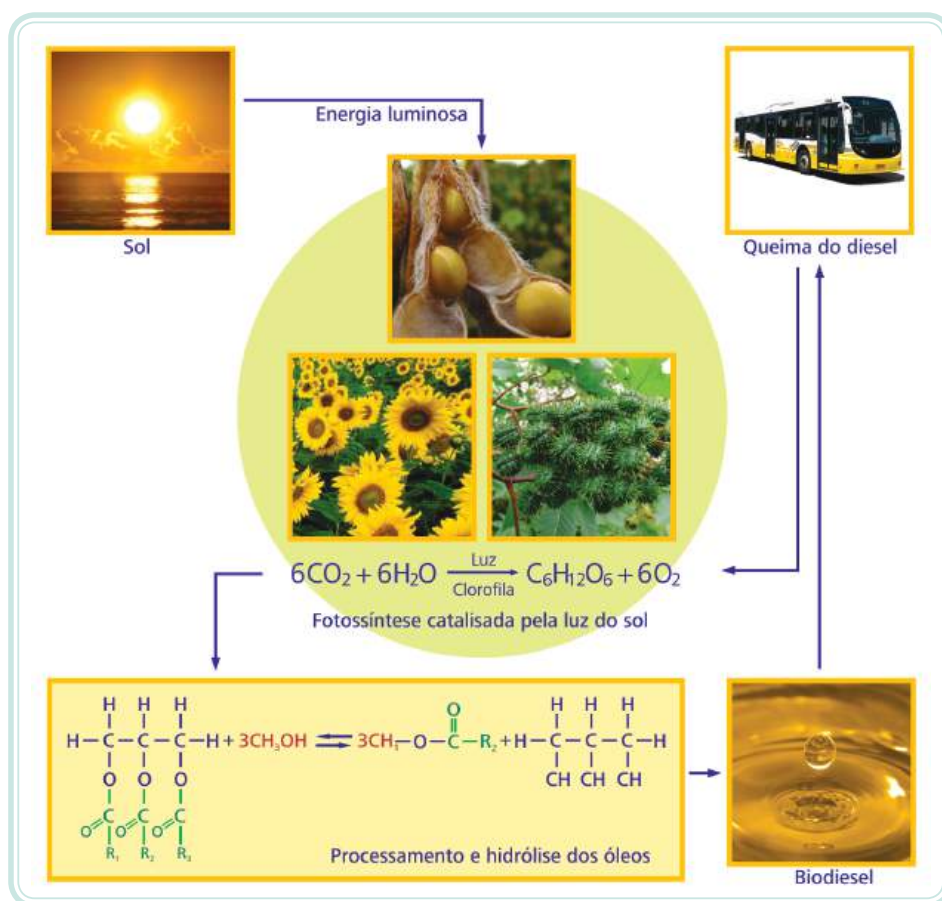


Figura 3.1: Representação da fotossíntese catalisada para processamento e hidrólise dos óleos para a obtenção de biodiesel

Fonte: CTISM, adaptado de <http://www.infoescola.com/quimica/biodiesel>

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. O nome biodiesel, muitas vezes, é confundido com a mistura diesel+biodiesel, disponível em alguns postos de combustível. A designação correta para a mistura vendida nestes postos deve ser precedida pela letra B (do inglês *Blend*). Nesse caso, a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

É um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como: o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esta, mais utilizada, consiste numa reação química de óleos vegetais, ou de gorduras animais, com álcool, etanol ou metanol, estimulada por um catalisador. Desse processo também se extrai a glicerina, empregada para fabricação de sabonetes e outros cosméticos. Há dezenas de espécies vegetais no Brasil das quais se pode produzir o biodiesel tais como: mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou os estacionários geradores de eletricidade.

3.2 Processos bioquímicos para obtenção de biodiesel

Duas rotas tecnológicas ou processos químicos, praticamente já de domínio das instituições de pesquisa, são utilizados para obtenção do biodiesel: transesterificação e craqueamento catalítico.

- **Processo da transesterificação** – um reator realiza a reação química do óleo vegetal, ou gordura animal, com o etanol (rota etílica), ou com o metanol (rota metílica), na presença de um catalisador básico (hidróxido de sódio ou de potássio) ou ácido (ácido sulfúrico). O mais comumente utilizado é o NaOH (hidróxido de sódio) pelo seu baixo custo e disponibilidade. Para remoção da glicerina, que aparece como subproduto da produção de biodiesel, são necessários volumes de 10 a 15% de etanol ou metanol. A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., aumentando a competitividade do produto.

A transesterificação é o processo mais utilizado e mais viável comercialmente, para a produção de biodiesel no país, incluindo o biodiesel de mamona. No Brasil, o detentor do maior conhecimento sobre a produção de biodiesel de óleo de mamona por transesterificação, é o Professor Expedito Parente, da empresa TECBIO Tecnologias Bioenergéticas Ltda. (Fortaleza - CE), inclusive com algumas plantas já em operação.

A reação se processa mesmo em temperatura ambiente e é efetuada com um excesso de álcool (1 parte de óleo para 6 partes de álcool, por exemplo). O excesso de álcool é recuperado no final do processo por evaporação. A mistura de biodiesel e glicerina (10 a 12%) obtida na reação é decantada ou centrifugada para a separação das fases, e o biodiesel é ainda lavado e seco para se obter a melhor qualidade possível.

Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol.

No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica pode ser considerada a oferta desse álcool, de forma disseminada, em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar uma decisão. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa.

- **Processo do craqueamento térmico** – um reator promove a quebra das moléculas do óleo vegetal por aquecimento a altas temperaturas, e um catalisador remove os compostos oxigenados corrosivos.

O craqueamento térmico pode ser uma metodologia adequada à produção de biodiesel em pequenas localidades. No processo de craqueamento, há um gasto relativamente alto com energia térmica, uma vez que a quebra molecular ocorre a partir dos 350°C, e a produção é de pequena escala. O biodiesel produzido pelo craqueamento é quimicamente equivalente ao diesel obtido do petróleo, mas sem enxofre.

3.2.1 Processos bioquímicos do biodiesel

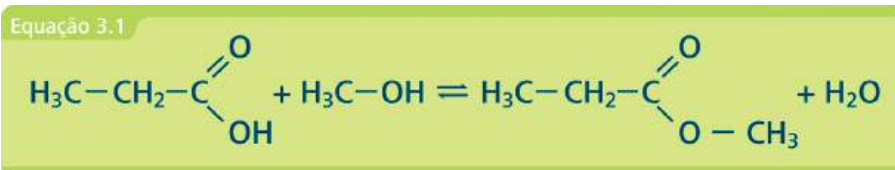
O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve etapas operacionais.

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel, visam criar melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação com a máxima taxa de conversão. Em princípio, se faz necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

3.2.1.1 Esterificação

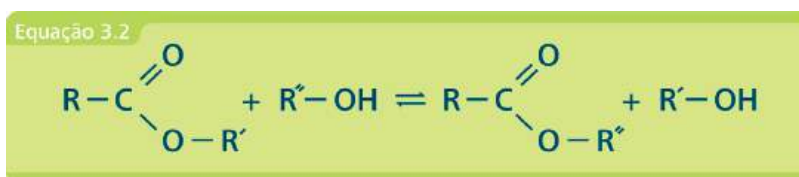
Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta. No entanto, os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Esse ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster).

Um exemplo de reação de esterificação, em que uma molécula de ácido propanoico reage com metanol formando propanoato de metila e água (Equação 3.1).



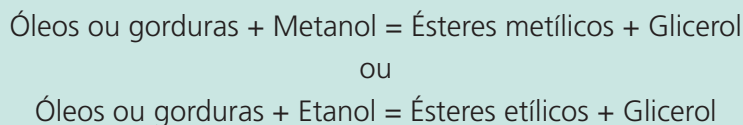
3.2.1.2 Transesterificação

A transesterificação é uma reação química entre um éster (RCOOR') e um álcool ($\text{R}''\text{OH}$) da qual resulta um novo éster (RCOOR'') e um álcool ($\text{R}'\text{OH}$) (Equação 3.2).



A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. Por essa reação, origina-se um éster de ácido graxo e glicerol como subproduto.

É a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. A reação pode ser representada pela seguinte equação química:



A primeira equação química representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e o glicerol (glicerina).

A segunda equação envolve o uso do etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel, ora representado por ésteres etílicos e glicerina.

Ressalta-se que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos considerados biodiesel.

As duas reações acontecem na presença de um catalisador, podendo ser empregado o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena. No Brasil, o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio.

Pesando as vantagens e desvantagens é muito difícil decidir genericamente o catalisador mais recomendado e, dessa forma, por prudência, essa questão deverá ser analisada caso a caso.

a) Separação de fases

Após a reação de transesterificação, que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas. A molécula de óleo vegetal é formada por três moléculas de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicídio.

O processo para a transformação do óleo vegetal em biodiesel chama-se transesterificação e nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal. Uma molécula de óleo vegetal é formada por cerca de 20% de glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal deixando-o mais fino e reduzindo a viscosidade.

b) Recuperação do álcool da glicerina

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado.

c) Recuperação do álcool dos ésteres

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes os ésteres metílicos ou etílicos.

d) Desidratação do álcool

Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de separação.

A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação.

No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que, a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e, ademais, inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação.

Diferentemente, a desidratação do etanol se complica em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol – água.

e) Purificação dos ésteres

Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados, posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

f) Destilação da glicerina

As glicerinas brutas emergentes do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constituem subproduto vendável. No entanto, o mercado é

muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando um produto límpido e transparente denominado comercialmente de glicerina destilada.

O produto de calda da destilação, ajustável na faixa de 10 – 15% do peso da glicerina bruta, que pode ser denominado de glicerina residual, ainda encontra possíveis aplicações importantes, as quais estão sendo pesquisadas na TECBIO Tecnologias Bioenergéticas Ltda., e cujos resultados estão sendo considerados por demais promissores.

3.3 Propriedades do biodiesel conforme a origem da matéria-prima

De maneira geral, entende-se que não há significativas alterações nas propriedades do biodiesel obtido de diferentes matérias-primas. Alguns são mais viscosos, outros são menos estáveis quimicamente ou, ainda, menos resistentes ao frio.

Entretanto, essas diferenças não interferem na qualidade de sua combustão, se o biocombustível for adequadamente produzido e utilizado.

O efeito da origem do óleo, ou gordura vegetal/animal, reflete basicamente na composição e na natureza dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos.

Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem composição dos ácidos graxos diferentes. No mais, obviamente, a composição dos ácidos graxos combinados nos óleos ou gorduras será a mesma composição no biodiesel produzido.

Os ácidos graxos diferem entre si em três características:

- a)** O tamanho da cadeia hidrocarbônica.
- b)** O número de insaturações.
- c)** Presença de grupamentos químicos.

Sabe-se que, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior é o número de cetano do combustível (maior qualidade à combustão), porém, maior o ponto de névoa e de entupimento (maior sensi-

bilidade aos climas frios). Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente.

Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado. Isso quer dizer que, tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os poli-insaturados (linoléico, linolênico) possuem alguns inconvenientes, dependendo do modo de uso.

Biodiesel com predominância de ácidos graxos combinados monoinsaturados (oléico, ricinoléico) são os que apresentam os melhores resultados.

Além disso, sabe-se que, quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúico, araquidônico ou eicosanoico) tornam o combustível tecnicamente inviável em regiões com invernos rigorosos.

O biodiesel obtido de diferentes óleos vegetais apresenta poucas diferenças entre seus parâmetros físico-químicos. Porém, cada um deles, mantém sua originalidade mineral prevista na legislação, a qual sempre deverá ser utilizada como referência para comparações e distinção dos diferentes óleos vegetais, em função de sua origem, a exemplo de um biodiesel de óleo de soja, um biodiesel de óleo de girassol e o diesel comum.

Resumo

O nome biodiesel, muitas vezes, é confundido com a mistura diesel+biodiesel, disponível em alguns postos de combustível. O **biodiesel** é um éster de ácido graxo renovável e biodegradável obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador. É um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esterificação é uma reação química reversível, na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta. No entanto, os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima, para a sua conversão em biodiesel, visam criar melhores condições para a efetivação

da reação de transesterificação com a máxima taxa de conversão. Biodiesel com predominância de ácidos graxos combinados monoinsaturados (oléico, ricinoléico) são os que apresentam os melhores resultados.

Atividades de aprendizagem



1. Assinale a alternativa que completa a proposição. A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande abundância. Todos os organismos capazes de realizar fotossíntese podem ser utilizados como fonte de biomassa, pois são materiais
 - a) inorgânicos.
 - b) sintéticos.
 - c) oleaginosos.
 - d) bioetanólicos.
 - e) orgânicos.
2. Assinale a alternativa que completa a proposição. Em relação ao procedimento de separação dos ésteres da glicerina, após, a reação de transesterificação, num primeiro momento, separa-se a glicerina via decantação ou centrifugação, seguindo da eliminação dos sabões e de metanol/etanol por processo de utilização de
 - a) silicato de cobre seguido de filtração.
 - b) silicato de magnésio seguido de filtração.
 - c) silicato de magnésio seguido de hidrólise.
 - d) silicato de cobre seguido de hidrólise.
 - e) silicato de cobre seguido de drenagem.

3. Pela sigla do produto é possível saber qual a concentração de biodiesel existente no diesel de petróleo. Assim, o B16, significa que o combustível possui:

- a) 0,16% de biodiesel
- b) 0,84% de biodiesel e 0,16% de diesel de petróleo
- c) 84% de biodiesel e 16% de diesel de petróleo
- d) 16% de biodiesel
- e) 0,16% de biodiesel e 84% de diesel de petróleo

4. Associe as colunas de forma correta:

- | | |
|--|---------------------------------|
| (1) Esterificação é uma reação química reversível na qual o ácido carboxílico reage com o álcool produzindo: | () Etanol |
| | () Álcool etílico |
| (2) Uma vantagem do uso da rota etílica na transesterificação é devido à oferta significativa de: | () Água e propanoato de metila |
| (3) No processo de transesterificação, sob os pontos de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via: | () Éster e água |
| (4) Um exemplo que pode ser utilizado para a reação de esterificação, em que uma molécula de ácido propanoico reage com metanol formando: | |

Aula 4 – Fermentações bioquímicas na obtenção de biocombustíveis

Objetivos

Conhecer as reações de fermentações bioquímicas geradoras de biocombustíveis.

4.1 Bioquímica da fermentação

A fermentação é a ação de leveduras sobre açúcares fermentescíveis contidos em uma solução. É um processo biológico no qual a energia fornecida por reações de oxidação parcial pode ser utilizada para o crescimento de leveduras; e a oxidação parcial anaeróbia da hexose, na produção de álcool e gás carbônico.

A transformação da sacarose em etanol e CO_2 , envolve doze reações em sequência ordenada, cada qual catalisada por uma enzima específica. No citoplasma se encontra confinado todo o aparato enzimático necessário para catalizar cada uma dessas reações, sendo, portanto, no citoplasma celular que a fermentação alcoólica se processa.

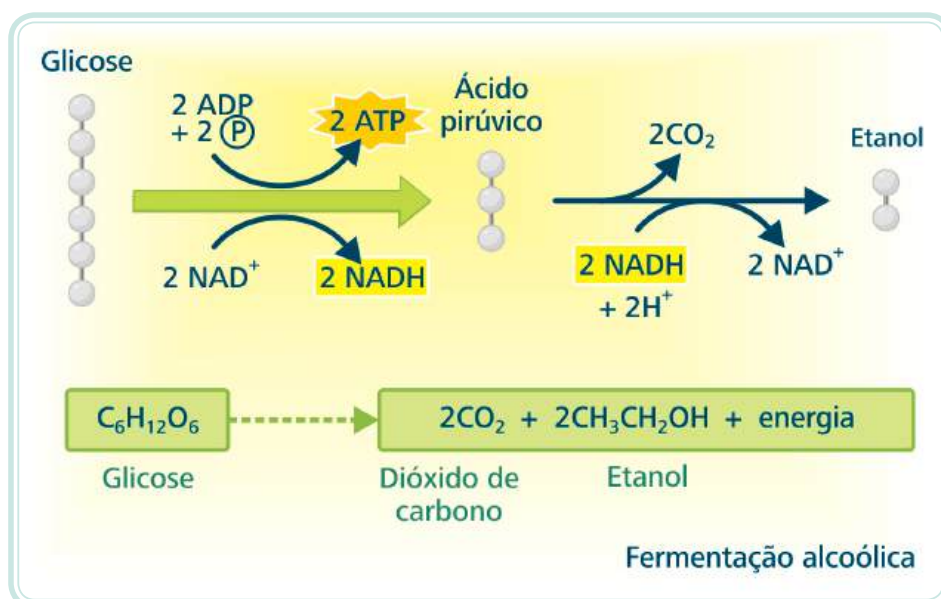


Figura 4.1: Reação estequiométrica de fermentação do etanol

Fonte: CTISM, adaptado de http://www.cientic.com/imagens/pp/fermentacao/sl_14.jpg

Os carboidratos, considerados substratos para a fermentação, tanto podem ser endógenos (constituintes da levedura, como glicogênio e trealose), como exógenos (sacarose, glicose e frutose).

A principal rota metabólica envolvida na fermentação etanólica é a glicólise, na qual uma molécula de glicose é metabolizada e duas moléculas de piruvato são produzidas. Sob condições anaeróbicas, o piruvato é convertido a etanol com desprendimento de CO_2 .

Teoricamente, o rendimento é de 51% para etanol e de 48% para CO_2 , utilizando como base uma hexose. Dois ATPs (adenosina trifosfato), produzidos na glicólise, são usados na condução da biossíntese das leveduras, que envolve diversas biorreações que requerem energia. Portanto, a produção de etanol está fortemente relacionada com o crescimento das leveduras, o que significa que as leveduras devem ser produzidas como subproduto. Sem o consumo contínuo de ATP pelo crescimento celular, o metabolismo glicolítico seria interrompido imediatamente, em razão do acúmulo intracelular de ATP, que inibe a fosfofrutoquinase, uma das mais importantes enzimas reguladoras da glicólise.

O objetivo principal da levedura, ao metabolizar anaerobicamente o açúcar, é gerar uma forma de energia em ATP, que será empregada na realização de diversas funções fisiológicas (absorção e excreção), e biossíntese necessárias à manutenção da vida, crescimento e manipulação. O etanol e o CO_2 resultantes se constituem, tão somente, em produção de excreção, sem utilidade metabólica para a célula em anaerobiose.

4.2 Fatores da fermentação

Diversos fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (nutrientes minerais e orgânicos, pH e oxigenação) e microbiológicos (espécie, linhagem, concentração e contaminação) afetam o rendimento da fermentação e a eficiência da conversão de açúcares em etanol.

Durante a fermentação, a levedura pode estar exposta a vários fatores estressantes. Dentre esses, os mais frequentes são os altos teores alcoólicos, a temperatura elevada, a elevada acidez do meio, a presença de sulfito, a contaminação bacteriana e, mais raramente, a contaminação com leveduras não *Saccharomyces*.

As leveduras são os microrganismos mais importantes na obtenção do álcool por via fermentativa. Bactérias, entre as quais a *Zymomonas mobilis*, são tidas como capazes de produzir etanol, mas, economicamente, as leveduras ainda são os agentes mais difundidos, em especial, o gênero *Saccharomyces*, da espécie *cerevisiae*.

Para a realização da fermentação (alcoólica), com eficiência técnica, são requisitos:

- Velocidade da fermentação deve ser elevada (açúcar transformado em álcool/tempo/massa).
- Resistência ao álcool, isso permite uso de concentrações elevadas sem prejudicar o sistema.
- Eficiência de conversão, representa a capacidade da levedura de produzir mais álcool em menores concentrações de açúcares.

4.3 Condução da fermentação

Há várias maneiras de conduzir a fermentação. O reator biológico pode ser operado de forma descontínua, semicontínua, descontínua alimentada (ou batelada alimentada) ou contínua, todos podendo trabalhar com ou sem recirculação do fermentado.

Na produção industrial de álcool em grandes escalas, os processos fermentativos se classificam em processos de batelada e contínuo. A denominação batelada na prática industrial da produção de álcool, se refere à batelada alimentada.

Em nível industrial, os biorreatores, também denominadas de dornas de aço, do tipo tanque agitado, normalmente fechados e mantidos a temperaturas de 33 a 35°C até o final do processo, quando a concentração do álcool (etanol) se situa de 7 a 12°GL.

Estratégias para a retenção das células, no interior dos biorreatores, incluem a separação da correção do produto seguida do ciclo para os fermentados ou imobilização no interior do biorreator.

Ao considerar o substrato formado de sacarose, juntamente com pequenas quantidades de glicose e frutose, o açúcar é definido como Açúcar Redutor Total – ART, e o rendimento estequiométrico da fermentação é o de 0,51 g de álcool (etanol) por grama de ART.

Quando o rendimento estequiométrico é calculado com base na sacarose, o valor do mesmo é de 0,538 g de álcool (etanol) por grama de sacarose. Na prática industrial, o rendimento da fermentação alcoólica bem conduzida atinge de 90 a 92% do rendimento estequiométrico, havendo um consumo de açúcar para a formação de biomassa celular e subprodutos. Se ocorrer contaminação acentuada do meio, esse rendimento é ainda menor.

O etanol representa o produto principal da fermentação alcoólica e pode alcançar concentrações de 12 a 14% v/v (°GL) em fermentação normal. O gás carbônico, segundo produto dessa fermentação, tem um rendimento de 0,4 g por grama de açúcar degradado consumido. Outros produtos, em menor escala são: glicerol, ácido succínico, ácido acético, alcoóis superiores, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos graxos, gás sulfídrico, furfural e óleos essenciais, porém, os únicos subprodutos úteis dessa fermentação são o gás carbônico e o óleo fúsel (alcoóis superiores).

4.4 Aumento da capacidade de fermentação

Para proporcionar eficiência de fermentação, a produtividade fermentativa deve ser estimulada, pois, células livres suspensas no meio fermentativo são amplamente utilizadas em plantas industriais de produção de álcool. Entretanto, não se consegue operar com altas densidades de leveduras e a produção de etanol é inevitavelmente mais baixa, a menos que as células sejam separadas por centrifugação e recicladas ao reator. Altos investimentos de capital e elevado custo energético de operação das centrífugas entravam sua ampliação em plantas com entendimento sustentável.

É um processo independente do oxigênio, no qual o NADH_2 , que é produzido durante a glicólise (ou outra via de degradação), é utilizado para reduzir um aceitador orgânico de elétrons produzido pela própria célula, sendo assim, o aceitador e o receptor compostos orgânicos. Temos tipos de fermentações a salientar: a alcoólica e a láctica. Em ambas, ocorre em suas fases iniciais a etapa de glicólise.

Na fermentação alcoólica, através da glicólise, vai ocorrer formação de ácido pirúvico que depois é convertido a acetaldeído e reduzido a etanol. Isto se deve aos elétrons de NADH transferidos durante a glicólise, que posteriormente, pode ser novamente reduzidos a NAD^+ . Da energia que é produzida, uma boa parte é armazenada na forma de etanol.

Na fermentação láctica, por se tratar de processo anaeróbio, nessa etapa de glicólise se obtém ácido pirúvico, sendo este posteriormente reduzido por NADH a ácido láctico. A energia produzida pela reação é armazenada em forma de ácido láctico, pois este não sofre mais oxidação.

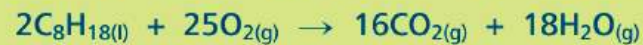
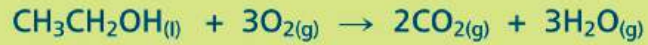
Resumo

O etanol representa o produto principal da fermentação alcoólica e pode alcançar concentrações de 12 a 14% v/v (°GL) em fermentação normal. Há várias maneiras de conduzir a fermentação. A fermentação é a ação de leveduras sobre açúcares fermentescíveis contidos em uma solução. É um processo biológico no qual a energia fornecida por reações de oxidação parcial pode ser utilizada para o crescimento de leveduras e a oxidação parcial anaeróbia da hexose na produção de álcool e gás carbônico. Teoricamente, o rendimento é de 51% para etanol e de 48% para CO₂, utilizando como base uma hexose. Dois ATPs (adenosina trifosfato) produzidos na glicólise são usados na condução da biossíntese das leveduras, que envolve diversas biorreações que requerem energia. O reator biológico, capaz de produzir etanol, pode ser operado de forma descontínua, semicontínua, descontínua alimentada (batelada alimentada) ou contínua, todos podendo trabalhar com ou sem recirculação do fermentado.

Atividades de aprendizagem



1. Assinale a alternativa que indica os microrganismos utilizados na obtenção fermentativa de álcool:
 - a) Algas
 - b) Lactobacilos
 - c) Leveduras
 - d) Protozoários
2. A energia produzida na forma de trabalho e a quantidade emitida de gases, que contribuem com o aquecimento global, são dois fatores importantes na escolha de um combustível para veículos automotores. A quantidade de energia produzida na forma de trabalho pode ser avaliada pela diferença entre quantidades de produtos e de reagentes gasosos das reações de combustão. Quanto maior for essa diferença, mais trabalho é realizado.



Comparando a combustão completa do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e da gasolina (representada pelo hidrocarboneto C_8H_{18}), nas equações acima, é correto afirmar que:

- a) Quantidades iguais em mol de gasolina e de etanol produzem a mesma quantidade de energia na forma de trabalho.
 - b) A gasolina produz oito vezes mais trabalho que uma quantidade em mol equivalente de etanol.
 - c) O etanol produz, aproximadamente, 25% do trabalho produzido por quantidade em mol equivalente de gasolina.
 - d) A gasolina produz quatro vezes mais gases que contribuem para o aquecimento global, do que uma quantidade em mol equivalente de etanol.
 - e) Os dois combustíveis são equivalentes em termos de poluição e de eficiência energética, quando se consideram quantidades equivalentes em mol.
3. A produção de álcool combustível, a partir do açúcar da cana, está diretamente relacionada a qual dos processos metabólicos de microrganismos a seguir:
- a) Respiração
 - b) Fermentação
 - c) Digestão
 - d) Quimiossíntese

Referências

ANVISA. Resolução número 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 1999.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Princípios elementares dos processos químicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

FERRI, M. G. **Botânica**: morfologia externa das plantas (organografia). São Paulo: Nobel, 1983.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. S. **Biodiesel**: energia do futuro. Editora Letra Boreal, 2009.

IUPAC: **União Internacional de Química Pura e Aplicada**. Revised nomenclature of radicals, ions, radical ions and related species – Pure and Applied Chemistry, v. 65, p. 1357-1455, 1993.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2007.

LINDEMANN, R. H. et al. Biocombustíveis e o ensino de ciências: compreensões de professores que fazem pesquisa na escola. **Revista Electronica de Enseñanza de las Ciencias**. Vigo – Espanha. v. 8, n. 1, 2009. Disponível em: <http://www.saum.uvigo.es/reec/volumenes/volumen8/ART18_vol8_N1.pdf>.

MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica básica**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais**: processamento e análise. Florianópolis: UFSC, 1989.

MOTHÉ, C. et al. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, n. 19, 2005.

PENTEADO, M. **Vitaminas**: aspectos nutricionais, bioquímicos, analíticos e clínicos. São Paulo: Manole, 2002.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. **Indústria de processos químicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Editora Guanabara Dois, 1982.

STRYER, L.; TYMOCZKO, J. L.; BERG, J. L. **Bioquímica**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2004.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais polímeros e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 3, n. 30, 2007.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras**: identificação e quantificação. São Paulo: Varela, 2006.

VOET, D.; VOET, J. G. **Bioquímica**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de bioquímica**. Porto Alegre: Artmed, 2000.

Currículo do professor-autor

Valdecir Carlos Ferri é Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel); especialista em Uso Racional dos Recursos Naturais e Seus Reflexos no Meio Ambiente, pela Universidade Federal de Viçosa; mestre em Agronomia pela UFPel; doutor em Ciências Agrárias no Programa de Pós-Graduação em Agronomia da UFPel; e pós-doutor em Viticultura e Enologia pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da UFPel.



Professor Adjunto do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da UFPel e de Viticultura e Enologia no IF-Sul/CAVG Coordenador de diversos projetos protocolados no Cocepe/UFPel, alguns deles financiados por CNPq, Capes e Fapergs. Experiente na área de Agronomia, com ênfase em fitotecnia e tecnologia de alimentos, atuando principalmente nos temas ligados à vitivinicultura, *kiwi*, caqui, pós-colheita de frutas, compostos nutraceuticos em pequenas frutas e enologia. Atuou como Assistente Técnico Estadual de Fruticultura pela Emater-RS. Professor substituto da EAFPIK, Responsável Técnico pela elaboração de vinhos CVE (CEFET-BG) de Bento Gonçalves-RS, além de paraninfo e homenageado. Professor Pesquisador em Ciência e Tecnologia Agroindustrial do PPGCT e DCTA, na condição de ProDoc-Capes da UFPel, tendo sido patrono de formandos em agronomia.

