

Biorrefinaria holística de conversão de biomassas por tecnologias sub e supercríticas em produtos para a Nova Bioeconomia Mundial

Holistic biorefinery for conversion of biomass into products through sub- and supercritical technology for the New Global Bioeconomy

Villela, Leonardo Z.¹; Meireles, M. Ângela A.¹, Mendes, Luiz F.^{1*}

¹CIETEC/IPEN/USP, Avenida Professor Lineu Prestes, 2242, Prédio D, Cidade Universitária, CEP: 05508-000, São Paulo, SP, Brasil.

*Correspondência: mendes@bioativosgroup.com.br

Resumo

A Nova Bioeconomia Mundial, a partir de 2020, visará substituir os produtos petroquímicos pelos derivados das biomassas renováveis, especialmente as que são resíduos da agroindústria, por exemplo, da sucroalcooleira, dos frutos cítricos e da uva. Também está na Agenda da Bioeconomia Mundial, o desenvolvimento e/ou o aprimoramento de tecnologias para aproveitar melhor as biomassas renováveis e, assim, produzir mais produtos aplicando-se industrialmente o conceito de biorrefinarias. Com isso, inevitavelmente, os processos convencionais de extração utilizados para a conversão de matérias-primas renováveis em produtos deverão ser substituídos. Uma tecnologia que se destaca é a de fluidos sub- e supercríticos, por atender aos padrões mais altos de exigências governamentais de sustentabilidade. O desafio de viabilizar economicamente o uso dessa tecnologia tem sido superado à medida que as pesquisas científicas avançam. O objetivo deste trabalho foi apresentar o cenário bioeconômico e os desafios tecnológicos, que a Bioativos Naturais Ltda. vem tornando economicamente viável a aplicação industrial do conceito de biorrefinaria, com a conversão de biomassas renováveis e resíduos animais em diversos produtos, com aplicação nos diferentes segmentos industriais. A Bioativos Naturais Ltda. conta com apoio de investimentos da FAPESP (PIPE), do CNPq e SENAI.

Palavras-chave: Fonte Renovável. Bioprodutos. Segurança Alimentar e Nutricional.

Abstract

From 2020 on, the New Global Bioeconomy aims at substituting the petrochemical products by the ones, which come from the renewable biomasses, especially those derived from agroindustry waste, such as, sugarcane, citric fruits and grape. It is also part of the Global Bioeconomy Agenda, the development and/or improvement of technologies to make better use of the renewable biomasses and thus producing more products applying the biorefinery concepts within the industries. Thereby, it's inevitable that the ordinary processes of extraction used to convert the renewable raw materials into products must be replaced. One technology that stands out is that of sub- and supercritical fluids because it meets the highest standards of

government sustainability requirements. The challenge of making the use of this technology economically has been surpassed as scientific research advances. The objective of this work was present the bioeconomic scenario and the technological challenges, Bioativos Naturais Ltda. was founded, making economically feasible the industrial application of biorefinery concept, with the conversion of renewable biomasses and animal waste into a variety of products to serve different industrial segments. Bioativos Naturais Ltda. can count on financial support of FAPESP (PIPE), CNPq and SENAI.

Keywords: Renewable resource. Bio-based produtos. Food and Nutrition Security.

Introdução

A Nova Política Bioeconômica Mundial prevê, a partir de 2020, significativa redução no consumo de produtos químicos derivados do petróleo (petroquímicos) e dos obtidos por tecnologias não-verdes/não-sustentáveis, mesmo que a partir de fontes renováveis (Bioeconomy Policy - Part I e II, 2015). A proposta é fazer com que as indústrias químicas e alimentícias comprem produtos químicos de alta qualidade e seguros às saúdes humana e animal, que sejam produzidos através de processos industriais verdes, sustentáveis e com baixa ou, preferencialmente, sem nenhuma disposição de resíduos no meio ambiente.

Dentre os processos de recuperação de produtos químicos a partir de matérias-primas renováveis usados mundialmente, as tecnologias de esmagamento, prensagem a frio, arraste a vapor e extração com solventes orgânicos petroquímico, *e.g.*, hexano e metanol (considerados ambientalmente preferíveis [Capello, Fischer e Hugerbuhler, 2007]), como também, acetona e o clorofórmio, são as mais amplamente utilizadas pelas indústrias extrativas. Embora essas tecnologias necessitem de menor investimento de implantação e mão de obra pouco especializada, quando comparadas às tecnologias de ponta e verdes que vão ao encontro da Nova Bioeconomia Mundial, precisam de grande espaço físico para extração dos produtos, são onerosas em termos de gastos energéticos e elevados tempos de processamento das biomassas (Rosa e Meireles, 2005; Pereira e Meireles, 2007; Nobre et al., 2013; Melo, Silvestre e Silva, 2014). Como exemplo, para a extração do óleo essencial de cravo-da-índia por hidrodestilação, é necessário no mínimo de 48 horas de processamento. Para obter a oleorresina pela extração com um solvente petroquímico são necessários entre 5 e 6 dias de processamento (Wenqiang et al., 2007; Prado e Meireles, 2011).

Os solventes orgânicos e as altas temperaturas usadas nos processos de hidrodestilação alteram a cor, o sabor e o aroma, além de decompor os bioativos de alto valor agregado, o que conseqüentemente reduz o valor comercial dos produtos químicos no mercado internacional. Em adicional, grandes toneladas de biomassas são requeridas para se obter os produtos alvos em razão do baixo rendimento nas extrações (particularmente, na hidrodestilação) e, por não serem técnicas seletivas, os extratos precisam passar *a posteriori* por etapas de purificação/fracionamento ou remoção, sempre parcial, de solventes petroquímicos usados para obter as oleorresinas. Na prática, a remoção de solventes usados nas extrações aumenta os custos e a quantidade de resíduos contaminados, bem como o valor de comercialização destes produtos em vários nichos do mercado mundial, em especial na Europa. Estes processos também inviabilizam o uso de biomassas (ricas em carboidratos, fibras, proteínas etc.) para fins nobres, *e.g.* nutrições humana e animal, por modificar/desnaturar os constituintes, além de concentrar compostos orgânicos voláteis (COV - extrações com solventes petroquímicos). Assim, o destino principal das biomassas é o descarte no meio ambiente ou a produção de bioenergia.

No que se refere ao Brasil, na perspectiva da Nova Bioeconomia Mundial, o Estudo do Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira (2007-2014), patrocinado pelo BNDES, indica que o país agrega pouco valor às matérias-primas (i.e., na obtenção de produtos químicos de alto valor agregado) em que possui grandes vantagens competitivas (i.e., uma grande produção de biomassas e biodiversidade). O Brasil detém somente a liderança na produção de bioetanol de primeira geração a partir da cana de açúcar e tem boa participação na exportação de óleos cítricos (e.g., óleo cítrico da casca de laranja, um subproduto da indústria de sucos e responsável por mais de 90% da exportação total brasileira) e de eucalipto. Os baixos investimentos e grandes fluxos de importações pelas indústrias nacionais vêm causando um aumento no déficit anual da balança comercial em escala de bilhões de dólares. Para se ter uma ideia, em 2012, o país registrou um déficit de US\$ 9 bilhões e, até 2030, está estimado um déficit de US\$ 33 bilhões. Para capturar as oportunidades de expansão e fortalecimento de cadeias de *commodities*, como também, desenvolvimento e implementação de novas tecnologias (com ênfase em produtos químicos de alto valor agregado), os relatórios do BNDES estimam um investimento potencial em torno de US\$ 33 a 47 bilhões até 2030. Os Produtos Químicos Renováveis podem contribuir para um superávit entre US\$ 15 e 35 bilhões até 2030 (<http://www.abiquim.org.br/pdf/estudos-bndes.pdf>).

Vislumbrando uma participação de destaque na Nova Bioeconomia Mundial, a *startup* Bioativos Naturais Ltda (BioativosGroup) foi constituída em março de 2014 na maior incubadora de empresas da América Latina (CIETEC/USP/IPEN). A BioativosGroup é formada pelas unidades de pesquisa avançada (PD&I), de novos negócios e de produção dos produtos de alto valor agregado a partir de diferentes matérias-primas. A *startup* busca ser a primeira biorrefinaria holística da América Latina com processos usando fluídos sub- e supercríticos integrados para a conversão integral das biomassas renováveis da terra e da água (microalgas) em intermediários químicos verdes (**FIGURA 1**), totalmente seguros às saúdes humana e animal.

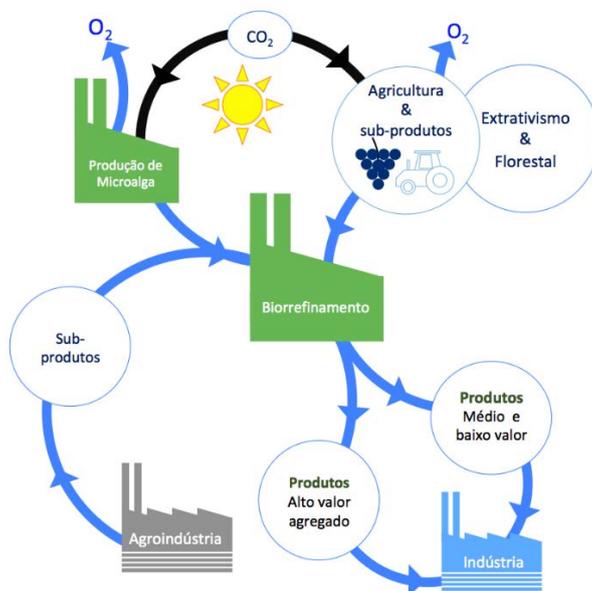


FIGURA 1: Esquema simplificado dos processos da Bioativosgroup para agregação de valor às biomassas em que o Brasil possui vantagens competitivas e de microalgas de elevado valor comercial (produção em escala comercial inédita no Brasil).

O objetivo da Bioativos é comercializar seus produtos em grandes mercados no Brasil e no cenário internacional, contribuindo positivamente na projeção de superávit apontada nos relatórios do BNDES.

Como missão em curto espaço de tempo (até 2020) a empresa visa ser a maior ofertante da América Latina de produtos verdes para as indústrias químicas e alimentícias em geral. A longo prazo (até 2025) pretende estar 100% aderente à Nova Bioeconomia Mundial, i.e., com unidades de biorrefinamento por tecnologias sub- e supercríticas integradas ao cultivo de microalgas e outras matérias-primas, e com o potencial de licenciamento das tecnologias para outras empresas (fármacos), produção de celulose, açúcares e de produção de biocombustíveis.

Material e Métodos

De forma resumida, os processos industriais na Bioativos empregam somente o CO₂ (o qual é recuperado no final do processo e que não degrada as biomassas e bioprodutos), etanol e a água como solventes para tornar todas as etapas de produção totalmente limpas, visando constituir um ciclo sustentável (aproveitamento integral das biomassas), de proteção do meio ambiente e das saúdes humana e animal. Para o desenvolvimento das atividades de pesquisa (otimização e análise da viabilidade econômica) e de construção dos equipamentos, a Bioativosgroup conta com financiamentos do Programa de Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas (PIPE) da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e do Edital Senai Sesi de Inovação (2^o ciclo de 2016). O projeto a ser desenvolvido com o Instituto Senai de Inovação em Biomassa do Mato Grosso do Sul (ISI-Biomassa) tem como grande desafio a integração da produção de microalgas de alto valor comercial (*Dunaliella sp* e *Haematococcus sp*) aos processos da biorrefinaria e ganho de escala de produção. Para tal integração inédita e com impacto mundial, serão desenvolvidos o fotobiorreator *indoor* modular, com material de baixo custo e resistente a altas salinidades, e avaliação das tecnologias disponíveis no cenário internacional de *downstream*, incluindo o reaproveitamento da água de cultivo artificial e a purificação do CO₂. O cultivo de algas será realizado em meios artificiais inéditos de baixo custo, recém-desenvolvidos pela Bioativos (~90% mais baratos que os meios usados no cenário internacional) que atendem às Boas Práticas de Fabricação exigidas pelas indústrias de fármacos e cosméticos do cenário internacional. De forma geral, é proposto neste projeto que as algas consumam parte do CO₂ e, ao mesmo tempo, produzam grandes quantidades de biomassas para a recuperação/conversão de bioprodutos de alta qualidade e de interesse comercial por tecnologia sub e supercrítica integradas (e.g., carotenoides, ácidos graxos, proteínas, aminoácidos, carboidratos).

Ressalta-se a este *ineditismo* na indústria, a quebra do grande paradigma mundial da viabilidade técnica/econômica e elevados custos e retornos sobre os investimentos nos processos envolvendo as tecnologias sub- e supercríticas. Ao mesmo tempo, destaca-se a integração eficiente e inédita dos processos para se obter um grande leque de produtos químicos verdes economicamente viáveis, capazes de substituir os equivalentes sintéticos derivados do petróleo e os obtidos por tecnologias convencionais, mencionados anteriormente.

Outro grande diferencial da Bioativosgroup é o *know-how* para montar os seus próprios equipamentos, empregando o dióxido de carbono (SFE-CO₂), de Líquido Pressurizado (PLE) e de água sub- e supercrítica em escalas laboratoriais até semi-industriais. Como exemplo, o equipamento de SFE-CO₂ da Bioativosgroup possui sistema de reciclo de CO₂ e separadores para fracionar os produtos em etapa única de extração, agregando valor a cadeia de processamento, além de ser multifuncional e com outras vantagens frente aos equipamentos comercializados no cenário internacional. A construção dos equipamentos na empresa permite

reduzir a dependência tecnológica de terceiros, criar mão de obra especializada (muito rara no país), reduzir o investimento inicial (vantagem financeira) e modelos de negócios específicos com parceiros (em especial com as empresas de fármacos e produção de biocombustíveis).

Processos de extração de diversas matérias-primas por SFE-CO₂ foram efetivamente otimizados em bancada, escala piloto e simulados para grandes escalas na Bioativosgroup. A *startup* montou recentemente a unidade piloto multipropósito de SFE-CO₂ com maior capacidade de processamento de matéria-prima da América Latina, locada no CIETEC/USP/IPEN. Ilustrativamente, para uma das biomassas já otimizadas, isto representa a produção de 44kg de óleo extraído de cravo-da-índia. Atualmente, o tempo máximo de processamento deste óleo é de 45 minutos com um rendimento em óleo acima de 16% por kg de biomassa seca (óleo rico em eugenol, acetato de eugenila, beta-cariofileno e alfa-humuleno), enquanto outras tecnologias necessitam acima de 48 horas como comentando anteriormente. Os extratos e frações bioativas a partir das biomassas agrícolas (gengibre, cúrcuma, manjeriço, urucum, camomila, erva doce), subprodutos da agricultura, florestais, do extrativismo e das agroindústrias descartados (fibra de palma, casca de uva, bagaço de uva) e outras já foram otimizadas e estão em fase final de ganho de escala. Um grande diferencial dos processos da empresa, é que do total de óleo essencial contidos em algumas biomassas, acima de 92% são efetivamente recuperados na forma de extrato bruto ou fracionado pela SFE-CO₂, o que é expressivamente superior a outras tecnologias.

Experimentos com as biomassas de subprodutos da SFE-CO₂ (i.e., um substrato para reações de hidrólise ou conversão catalítica) produzidas na Bioativosgroup, altamente concentrada em carboidratos e biopolímeros (celulose, hemicelulose, lignina e proteínas), estão sendo conduzidos na unidade laboratorial de água sub- e supercrítica na unidade laboratorial da Bioativosgroup, visando a conversão em novos produtos (e.g., ácido levulínico, succínico, málico, láctico, aminoácidos) ou o simples fracionamento da celulose, hemicelulose e lignina. A unidade da Bioativosgroup será a primeira do mundo a operar em fluxo contínuo de processamento. O tempo de conversão por água sub- e supercrítica é de, no máximo, 5 minutos, com alto rendimento e muita seletividade. Isso difere de processos como a fermentação da glicose, que demora até 6 dias para a conversão dos açúcares em ácido láctico (Bicker et al., 2005) e com baixo rendimento. Vários produtos verdes com características sensoriais diferenciadas, os quais são inviáveis economicamente por outras tecnologias (e.g., fermentação), serão obtidos e comercializados na Bioativosgroup.

Conclusão

Para as otimizações, análises de viabilidade econômica e escalonamento dos processos, a Bioativos foca em três etapas:

- I) Laboratorial - levantamento de parâmetros básicos (nesta etapa os processos já são otimizados para serem economicamente viáveis);
- II) Piloto - as condições de operação levantadas são testadas para confirmação dos dados e identificação dos gargalos para redução de custos e melhorias de processo e;
- III) Demonstrativa - geram-se os dados finais para reduzir riscos de investimentos, antes da produção em grande escala acima de 50 L. Diversos algoritmos (Rosa e Meireles, 2005; Pereira e Meireles, 2007), ferramentas de modelagens computacionais e outras são utilizadas para integrar toda a cadeia de processo,

permitindo, dentro de uma comparação holística, avaliar as diferentes opções de produtos e identificar gargalos para reduzir custos operacionais, viabilidade econômica dos produtos para escalas industriais, tempo de retorno etc.

Agradecimentos

Cietec/USP/IPEN; FAPESP (programa PIPE); Senai/ISI-Biomassa; Lasefi/Inova/UNICAMP.

Referências

Bioeconomy Policy (Part I). **Synopsis and Analysis of Strategies in the G7**. A report from the German Bioeconomy Council. [\[Link\]](#) Acesso em: 18/11/2016.

Bioeconomy Policy (Part II). **Synopsis of National Strategies Around the World**. A Report from the German Bioeconomy Council. [\[Link\]](#) Acesso em: 18/11/2016.

Bicker M, Endres S, Ott L., Vogel H. Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production. **J Mol Catal A: Chemical**. 2005; 239:151-157. ISSN: 1381-1169 [\[CrossRef\]](#) [\[Link\]](#).

Capello C, Fischer U, Hugerbuhler K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chemistry**, 9: 927-934, 2007. [\[Link\]](#).

Prado JM, Meireles MAA. **Estimation of manufacturing cost of clove (*Eugenia caryophyllus*) extracts obtained by supercritical fluid extraction using a commercial simulator**. 11th International Congress on Engineering and Food - ICEF11, 2011. [\[Link\]](#).

Melo MMR, Silvestre AJD, Silva CM. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**. 2014; 92:115-176. [\[CrossRef\]](#).

Nobre BP, Villa lobos F, Barragán BE, Oliveira AC, Batista AP. et al. A biorefinery from *Nannochloropsis* sp. microalga – Extraction of oils and pigments. Production of biohydrogen from the leftover biomass. **Bio Tech**. 2013; 135: 128-136. [\[CrossRef\]](#).

Pereira CG, Meireles MAA. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour and Frag J**. 2007; 22: 407-413. [\[CrossRef\]](#).

Rosa TV, Meireles MAA. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **J Food Eng**. 2005; 67:235-240. [\[CrossRef\]](#).

Wenqiang G, Shufen L, Ruixiang Y, Shaokun T, Can Q. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. **Food Chem**. 2007; 101(4):558-1564. [\[CrossRef\]](#).

Conflito de interesses: O presente artigo não apresenta conflitos de interesse.

Como citar este artigo: Villela LZ, Meireles MAA, Mendes LF. Biorrefinaria holística de conversão de biomassas por tecnologias sub e supercríticas em produtos para a Nova Bioeconomia Mundial. **Revista Fitos**. Rio de Janeiro. 2018; (Ed. especial): 90-96. e-ISSN 2446.4775. Disponível em: <<http://revistafitos.far.fiocruz.br/index.php/revista-fitos/article/view/579>>. Acesso em: dd/mm/aaaa.

Licença CC BY 4.0: Você está livre para copiar e redistribuir o material em qualquer meio; adaptar, transformar e construir sobre este material para qualquer finalidade, mesmo comercialmente, desde que respeitado o seguinte termo: dar crédito apropriado e indicar se alterações foram feitas. Você não pode atribuir termos legais ou medidas tecnológicas que restrinjam outros autores de realizar aquilo que esta licença permite.
