

Química Agrícola e Bioenergia

O uso de energia renovável no setor de transporte chegou, finalmente, à linha de frente nos meios de comunicação e tudo indica que aí continuará. Há várias razões para isso: o custo e a incerteza futura do suprimento de combustíveis fósseis, particularmente os baseados em petróleo; o aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera, que leva à procura de novos combustíveis com menor impacto ambiental; o rápido desenvolvimento de refinarias de bioetanol em escala comercial, com cana-de-açúcar (Brasil) e milho (EUA) como matérias-primas; e o uso crescente de óleos à base de vegetais como biodiesel, em substituição ao óleo diesel obtido de petróleo. Sob alguns aspectos, estes exemplos são os primeiros frutos colhidos na busca da satisfação da crescente demanda do início dos anos 2000 por biocombustíveis.

Embora o amido do milho, o açúcar da cana e o óleo de sementes de origem agrícola possam contribuir para as demandas atuais e futuras, não se pode esperar que os biocombustíveis deles derivados venham a afetar significativamente a dependência do petróleo no mundo. Daí o novo foco em biocombustíveis baseados na celulose - o uso dos carboidratos complexos que são da mesma estrutura do reino vegetal. A conversão da celulose e da hemicelulose a etanol, porém, não é tecnicamente simples. A etapa incerta e lenta é a conversão dos carboidratos complexos em açúcares monoméricos facilmente fermentáveis. Esta etapa exigirá novas tecnologias de pré-tratamento - por via enzimática, química ou com vapor - que não aumentem o custo de um processo total que, em última análise, deve ser economicamente competitivo.

Eis alguns números de interesse: a conversão dos estoques anuais existentes de carboidratos fermentáveis de milho ou cana-de-açúcar (ou outros) a bioetanol chega a apenas 6% da demanda americana de combustíveis para o transporte. Para produzir um impacto mais importante é preciso incluir a celulose das plantas. Em uma escala comercial bem sucedida, o etanol obtido da celulose pode atingir a 20% ou mais do atual consumo americano. Por isso, a corrida pelo etanol de celulose já começou, com a conversão de carboidratos fermentáveis (açúcares, amido), assim como de derivados de celulose, a uma mistura, da qual o etanol seja isolado e purificado, e depois adicionado à gasolina até a percentagem de 10% (E-10) ou mais, ou mesmo ser usado na forma pura.

Para conseguir-se a conversão de celulose e hemicelulose a etanol, recuperar energia da lignina, produzir outros combustíveis que não o etanol (biobutanol, hidrogênio, por exemplo), usar métodos térmicos (pirólise, gaseificação) para produzir gás (syngas) ou combustíveis líquidos (por exemplo, a síntese de Fischer-Tropsch), ou para obter subprodutos (solventes, monômeros, biopolímeros) como parte da transformação de biomassa em energia, será preciso usar a química e uma ciência inter/multidisciplinar da qual a química é parte significativa. Os químicos agrícolas podem contribuir em áreas como a caracterização de matérias-primas, incluindo detalhes da arquitetura das paredes celulares das plantas, o acompanhamento dos processos de fermentação, a separação dos componentes/produtos do biorrefino e a conversão de bioprodutos como lignina e glicerol em produtos finais mais úteis. A química pode, nos dois casos, do biodiesel e do bioetanol, ajudar na seleção e modificação de matérias-primas promissoras, neste último caso, pelo desenho de caminhos biossintéticos, e, com a ajuda da genética molecular, modificar ou construir novos caminhos para otimizar a produção de matérias-primas melhores. Os químicos de produtos naturais podem

descobrir novas fontes de hidrocarbonetos em plantas, animais ou algas (ricos em ceras, terpenos, esteróides ou outros combustíveis obtidos por fotossíntese, ou precursores de combustíveis).

A química e a engenharia química poderão contribuir para o desenvolvimento de biorrefinarias capazes de produzir, em princípio, um grande número de produtos - combustíveis, lubrificantes, intermediários químicos - como fazem hoje as refinarias de petróleo, porém, com produção adicional de corretivos de solos, alimentos/rações, fibras, materiais de construção, dentre outros bioprodutos. O tratamento destes produtos pode incluir solventes, monômeros, ingredientes para alimentos/rações e muitos outros produtos químicos e misturas. A química pode também contribuir para resolver problemas associados às fontes atuais de energia, como a remoção de dióxido de carbono de efluentes e da atmosfera, remoção ou redução de outros poluentes do ar, água e solos, e com o desenvolvimento de novos métodos analíticos para a certificação de novas matérias-primas, combustíveis e misturas de combustíveis, bem como a inevitável variedade de contaminantes dos subprodutos, freqüentemente associados às novas tecnologias alternativas.

A nova bioeconomia oferecerá muitas oportunidades para os químicos e cientistas agrícolas em geral e pode vir a ser uma das maiores oportunidades para a pesquisa, a colaboração interdisciplinar internacional, o desenvolvimento de novas disciplinas e currículos em nível universitário, com capacidade de influenciar as políticas públicas, a aparecer em futuro próximo. Grande parte deste trabalho irá afetar os conteúdos do *Journal of the Brazilian Chemical Society* e do *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, dentre outros periódicos, alguns ainda a serem ainda lançados. É oportuno que o Brasil e os Estados Unidos da América já estejam cooperando em várias frentes da bioenergia [veja *Chemical and Engineering News* 2007 85, 15] e estejam tão bem posicionados para aproveitar estas oportunidades. Ao participar da Reunião Anual da SBQ em 2007, tive a oportunidade de tomar conhecimento de pesquisas inéditas. Fiquei muito impressionado com a criatividade dos cientistas brasileiros que, sem dúvida, contribuíram muito para o desenvolvimento rápido da tecnologia de biocombustíveis e bioenergia no Brasil.

James N. Seiber - Editor

Journal of Agricultural and Food Chemistry

References

1. Lange, J-P.; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2007, 1, 39. <http://www.biofpr.com/>
2. Ritter, S.K.; *Chem. Eng. News* 2007, 85, 15.
3. Service, R.F.; *Science* 2007, 315, 1488.
4. Dale, B.; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2007, 1, 14. <http://www.biofpr.com/>; U.S. DOE, 2006, Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda, <http://genomicsgtl.energy.gov/roadmap/>, 2007.
5. Stephanopoulos, G.; *Science* 2007, 315, 801.
6. Himmel, M.E.; Ding, S-Y.; Johnson, D.K.; Adney, W.S.; Nimlos, M.R.; Brady, J.W.; Foust, T.D.; *Science* 2007, 315, 804.

Agricultural Chemistry and Bioenergy

Renewable energy for transportation is capturing, finally, its share of the headlines, and all indications are that this will continue. There are several drivers: the cost and uncertain future supplies of fossil fuel, particularly petroleum-based fuels; the rising CO₂ levels in the atmosphere, arguing for new fuels which trend toward carbon-neutrality; the rapid development of commercial scale bioethanol refineries, with sugar cane (Brazil) and corn (U.S.) as primary feedstocks; and the growing use of vegetable-based oils as biodiesel substitutes for petroleum diesel. In some respects, these examples represent the 'low-lying fruit' harvested to meet the rising demand of the early 2000s for bio-based transportation fuel.

While corn starch, cane-derived sugar, and seed oils from agricultural sources can contribute to current and immediate future demands, they can not meet the expectations that biomass-derived fuels will affect, in a major way, the global "addiction to oil." Thus the focus on cellulosic biofuels - making use of the complex carbohydrates which form the very structure of the plant kingdom.

But conversion of cellulose and hemicellulosic carbohydrates to ethanol is not technically simple, the uncertain and slow step being conversion of complex carbohydrates to readily fermentable monomer sugars. This conversion will require new pretreatment technologies - enzymatic, chemical, steam - which do not add cost limitations to what ultimately must be an economically competitive overall process.

Here are some figures to contemplate: conversion of existing annual stocks of corn and sugarcane (or other) crop-based fermentable carbohydrates to bioethanol can 'buy' up to 6% of the present U.S. demand for transportation fuel. To make a bigger dent in the transportation fuel supply, the cellulosic component of plants must be brought into play. On a successful commercial scale, cellulosic ethanol, can potentially provide 20% or more of the U.S. current demand for transportation fuel. Thus the 'rush to production' of cellulosic ethanol is on, converting both readily fermentable carbohydrates (sugars, starch) as well as cellulosic material to a product mix from which ethanol can be isolated and purified, then added to e.g. gasoline to produce a blend containing 10% ethanol (E-10) or higher, even to pure ethanol.

To carry out conversion of the cellulosic and hemicellulosics to ethanol, or to recover energy from lignin, or to produce fuels other than ethanol (eg. biobutanol, hydrogen) or to use thermal methods (eg. pyrolysis, gasification) to produce either gas ('syngas'), or combustible liquids (by eg Fischer Tropsch synthesis), or to co-produce non-fuel byproducts (solvents, monomers, biopolymers) as part of the overall biomass to energy biorefinery, will require chemistry, and inter/multi-disciplinary science in which chemistry is a significant component. Agricultural chemists can immediately contribute in such areas as feedstock characterization, including of details of plant cell wall chemical architecture, in following the course of fermentations, in separation of components/products of biorefining, and in converting byproducts such as lignin and glycerol to more useful end-products. For both biodiesel and biethanol fuels, chemistry can help in selecting and modifying promising feedstocks, in the latter case through delineating biosynthetic pathways, and with molecular geneticists, modifying

or engineering pathways to optimize production of better feedstocks. Natural product chemists can discover new plant, animal, or algal sources of hydrocarbons (eg high in wax, terpenes, sterols or other reduced photosynthesis-derived fuel or fuel precursors). Chemistry and chemical engineering will contribute to developing the biorefineries themselves, ideally producing a range of potential products - fuels, lubricants, chemical building blocks, - as do today's generation of petroleum refineries but with added possibilities of producing soil amendments, food/feed, fibers, building materials, etc. and other biobased products. Further downstream conversion products might include solvents, monomers, food and feed ingredients and a host of other useful chemicals and mixtures. Chemistry can also contribute to solving existing problems associated with present-day energy sources, such as carbon dioxide removal from source effluent or even the atmosphere itself, removal or mitigation of other transportation associated pollutants from air, water, and soil, and development of new analytical methods for certifying new feedstocks, fuels, and fuel blends as well as the inevitable mix of byproduct contaminants which is often associated with new alternative technologies.

The new bioeconomy will offer many opportunities for agricultural chemists and agricultural scientists in general and may afford one of the biggest opportunities - for research, international interdisciplinary collaboration, development of new college and university level courses and curricula, and influencing public policy - to appear on the scene for some time. Some of this work will affect the content of the *Journal of the Brazilian Chemical Society* and *Journal of Agricultural and Food Chemistry* and likely a host of other Journals, some of which are yet to be launched. It is timely that Brazil and the U.S. are already cooperating on several bioenergy fronts [See *Chemical and Engineering News* **2007**, 85,15] and are so well positioned to take advantage of these opportunities. Attending the 2007 national meeting of the Brazilian Chemical Society gave me an opportunity to hear about research first-hand. I was highly impressed with the creativity of Brazilian scientists which, no doubt, has been a major contributor to the rapid development of biofuel and bioenergy technology in Brazil.

James N. Seiber/ Editor

Journal of Agricultural and Food Chemistry

References

1. Lange, J-P.; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2007**, 1, 39. <http://www.biofpr.com/>
2. Ritter, S.K.; *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 15.
3. Service, R.F.; *Science* **2007**, 315, 1488.
4. Dale, B.; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2007**, 1, 14. <http://www.biofpr.com/>; U.S. DOE, 2006, Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda, <http://genomicsgtl.energy.gov/roadmap/>, 2007.
5. Stephanopoulos, G.; *Science* **2007**, 315, 801.
6. Himmel, M.E.; Ding, S-Y.; Johnson, D.K.; Adney, W.S.; Nimlos, M.R.; Brady, J.W.; Foust, T.D.; *Science* **2007**, 315, 804.