

## ANÁLISE QUÍMICA DA BIOMASSA – UMA REVISÃO DAS TÉCNICAS E APLICAÇÕES

Sílvio Vaz Júnior\* e Itânia Pinheiro Soares

Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica, Avenida W3 (final), 70770-901 Brasília – DF, Brasil

Recebido em 23/07/2013; aceito em 18/11/2013; publicado na web em 03/02/2014

CHEMICAL ANALYSIS OF BIOMASS – A REVIEW OF TECHNIQUES AND APPLICATIONS. Use of biomass as an alternative to nonrenewable feedstock for energy, materials, and chemicals is currently a prominent theme for industry and R&D. Countries like Brazil, USA, and Germany are spending resources and efforts to promote a green economy based on biomass supply chains. Chemical analysis is an important tool to ensure quality, reliability, and to suggest the best potential use for the biomass, thereby enhancing its economic potential. Analytical techniques can identify chemical components, characterize their properties, and determine their concentration. This article discusses the commonly employed techniques and their application in chemical analysis of biomass and its products.

Keywords: biomass chemistry; chemical analysis; analytical techniques.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico da sociedade contemporânea vem trazendo cada vez mais a percepção da necessidade de um controle de produtos e de processos produtivos, tanto para garantir que tais produtos consumidos estejam de acordo com parâmetros de qualidade, quanto para evitar que os processos gerem impactos negativos ao meio ambiente. A partir destas colocações, a preocupação da sociedade pela comprovação da sustentabilidade de uma cadeia produtiva ganhou corpo, tornando-se um item de forte apelo comercial e social para os segmentos produtivos, como o agronegócio, pois este último vem se propondo nos últimos anos a uma menor geração de gases do efeito estufa, aumento de produtividade aliada a uma menor área cultivada, diminuição no uso de agrotóxicos e a aplicação de práticas sustentáveis. Pode-se citar como exemplo no agronegócio a agroenergia, aqui representada pelo biodiesel e pelo etanol, os quais buscam, como estratégia de mercado, serem vistos como combustíveis *verdes*.

A química moderna desempenha um forte papel econômico nas atividades industriais, com uma tendência crescente da importância de sua aplicação a partir da implantação das biorrefinarias e dos princípios de química verde,<sup>1</sup> os quais fazem uso do potencial da biomassa. Neste contexto, a química analítica pode contribuir de forma relevante para as cadeias produtiva da biomassa, seja ela de origem vegetal ou animal; porém, a primeira oferece os maiores desafios e as maiores possibilidades de exploração industrial, dada sua constituição química diversificada. Cabe aqui comentar que as análises químicas são utilizadas para a determinação da composição, para a caracterização de propriedades físico-químicas e para a determinação da concentração de uma determinada espécie de interesse.

Técnicas e métodos analíticos dão o suporte para a implantação de legislações reguladoras de mercado e ambientais, para garantir a qualidade das matérias-primas e os rendimentos dos processos produtivos, além de viabilizar o desenvolvimento de novos produtos e materiais que agreguem valor à biomassa.<sup>2</sup> As análises químicas, sejam elas baseadas em técnicas clássicas ou instrumentais,<sup>3</sup> desempenham papel importante na exploração da biomassa, sendo vistas como tecnologias de suporte a todas as etapas de processamento das cadeias produtivas, como da cana-de-açúcar, soja, milho, florestas, papel e celulose, resíduos agroindustriais, dentre outras.

A aplicação prática de técnicas e métodos analíticos para a análise química da biomassa e de seus produtos, em diferentes usos em escala laboratorial ou industrial, é abordada neste artigo, de modo a transmitir suas potencialidades de utilização em um tema de grande interesse no que concerne à pesquisa, ao desenvolvimento e à inovação (P&D&I) no Brasil e fora.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS DE USO FREQUENTE NA ANÁLISE DA BIOMASSA

As cadeias da biomassa normalmente requerem o uso de análises químicas que possam abranger um grande número de amostras a um baixo custo – o que é uma característica dos segmentos agroindustriais. Tais análises não se restringem somente à produção, mas também à pesquisa e ao desenvolvimento (P&D), de modo a que a abordagem analítica siga etapas pré-estabelecidas, de forma a tornar válida cada aplicação, como pode ser observado na Figura 1.

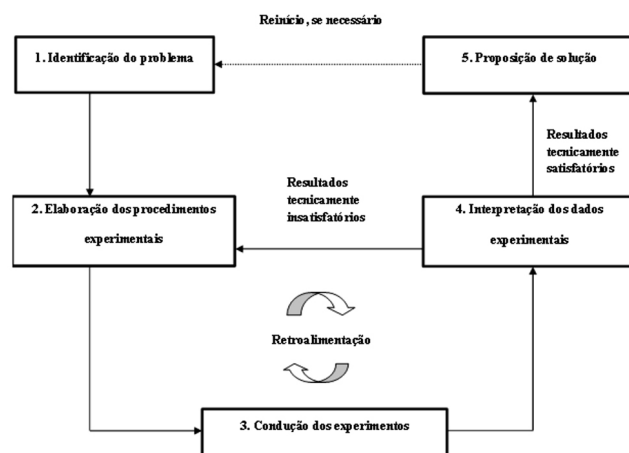


Figura 1. Fluxograma da abordagem analítica a ser aplicada para a solução de problemas no uso da biomassa, elaborado a partir das considerações de Atkinson (1982)<sup>4</sup>

A partir do entendimento do *modus operandi* (apresentado acima) para o uso da química analítica no estudo da biomassa, as seguintes classes de técnicas poderão ser aplicadas de acordo com a necessidade de cada caso:

\*e-mail: silvio.vaz@embrapa.br

- **Titrimetrias:** na determinação de íons, principalmente por meio de reações de complexação, neutralização ou oxirredução, implicando na mudança de coloração da solução, como no caso de determinação de cátions metálicos em efluentes por titulação;<sup>5</sup>
- **Gravimetrias:** na determinação de íons por meio de reações de complexação, precipitação e oxirredução, com a posterior secagem e pesagem da massa do composto formado, como no caso da determinação de ânions em efluentes; para o caso de resíduos, como cinzas, procede-se somente à evaporação da água e posterior pesagem do sólido obtido;<sup>6</sup>
- **Análises térmicas [ex.: análise termo-gravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC, *differential scanning calorimetry*):** na determinação da perda da massa de constituintes em função da temperatura, como conteúdo de água e de cinzas, estabilidade térmica, entre outros parâmetros associados a efeitos da temperatura sob o material;<sup>7</sup>
- **Eletroquímicas:** na determinação de estados de oxidação de metais, quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos, polares e não polares, como contaminantes em efluentes residuais dos processos produtivos;<sup>8</sup>
- **Espectroscopias e espectrometrias:** na identificação e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos, polares e não polares, como metais em biocombustíveis e subprodutos de síntese;<sup>9</sup>
- **Cromatografias (líquida e gasosa) e eletroforese:** na separação para a posterior identificação e quantificação de compostos orgânicos (voláteis, semi-voláteis e não voláteis) e inorgânicos, polares e não-polares, como açúcares da cana-de-açúcar e olefinas em grãos de soja;<sup>10</sup>
- **Microscopia (ex.: microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica):** observação da composição atômica de superfícies de componentes da biomassa (morfologia), sendo frequentemente utilizada para o estudo de polímeros e fibras naturais.<sup>11</sup>

A seguir são tratados exemplos de aplicações analíticas, de acordo com diferentes necessidades de exame da biomassa e produtos, além de comentadas algumas tendências tecnológicas.

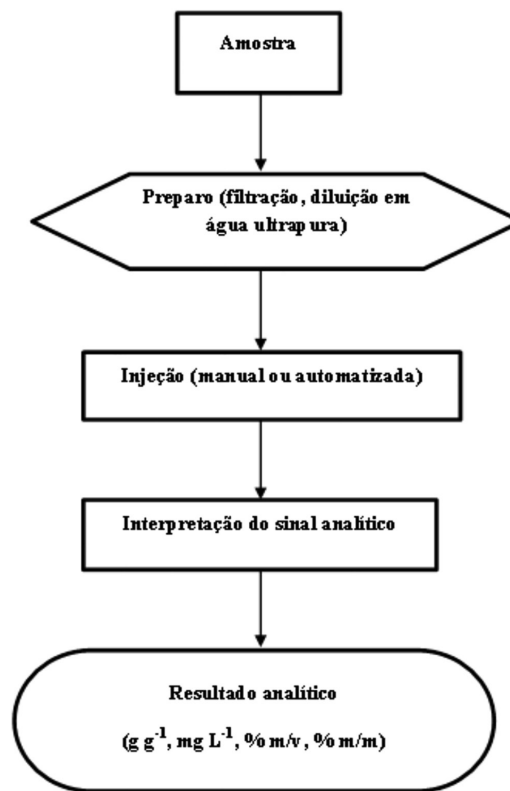
### Determinação da composição de matérias-primas

Para a análise da composição química de matérias-primas oriundas da biomassa geralmente são utilizadas técnicas analíticas que forneçam uma resposta rápida (menor período de tempo entre a realização da medida e a obtenção do resultado), já que os resultados levarão ao aceite ou não do material dentro do processo de produção, tendo implicações financeiras diretas para as etapas iniciais de processamento das cadeias produtivas. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de uso de técnicas analíticas com este fim.

A Figura 2 apresenta o fluxograma de utilização da cromatografia líquida de alta eficiência, ou HPLC, referenciada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Exemplos de técnicas analíticas de largo uso na análise da composição química de matérias-primas oriundas da biomassa. HPLC = *high performance liquid chromatography*; GC = *gas chromatography*

Matéria-prima	Parâmetro analítico	Técnica(s) analítica(s)
Cana-de-açúcar para produção de etanol	Teor de açúcares	HPLC com detector de índice de refração Espectrofotometria no visível
Óleos vegetais para produção de biodiesel	Conteúdo de ácidos graxos	GC com detector de ionização em chama
Resíduos para geração de biogás	Conteúdo de matéria orgânica	Análise elementar de C, H, N, S e O



**Figura 2.** Fluxograma simplificado de aplicação da HPLC com detector de índice de refração para determinação de açúcares

### Controle de qualidade

Para o controle de qualidade do produto final é comum que haja a necessidade de realização de um número elevado e variado de análises químicas de forma que estas atendam a parâmetros físico-químicos de qualidade, muitas vezes estabelecidos por legislação reguladora.

As Tabelas 2 e 3 mostram o uso de técnicas analíticas no controle de qualidade do biodiesel e do etanol, respectivamente, enquanto que a Figura 3 apresenta o fluxograma da aplicação da espectrometria de massas acoplada a técnicas cromatográficas de separação, as quais podem ser utilizadas nas etapas de análise da composição e caracterização da matéria-prima.

Pode-se notar uma variedade de técnicas analíticas aplicadas no controle da qualidade do biodiesel, o que demonstra que quanto maior o número de técnicas utilizadas maior será a abrangência do controle, refletindo positivamente na qualidade do produto a ser utilizado pelo consumidor final. Isto também poderá ser observado para o caso do etanol (Tabela 3).

### Pesquisa e desenvolvimento

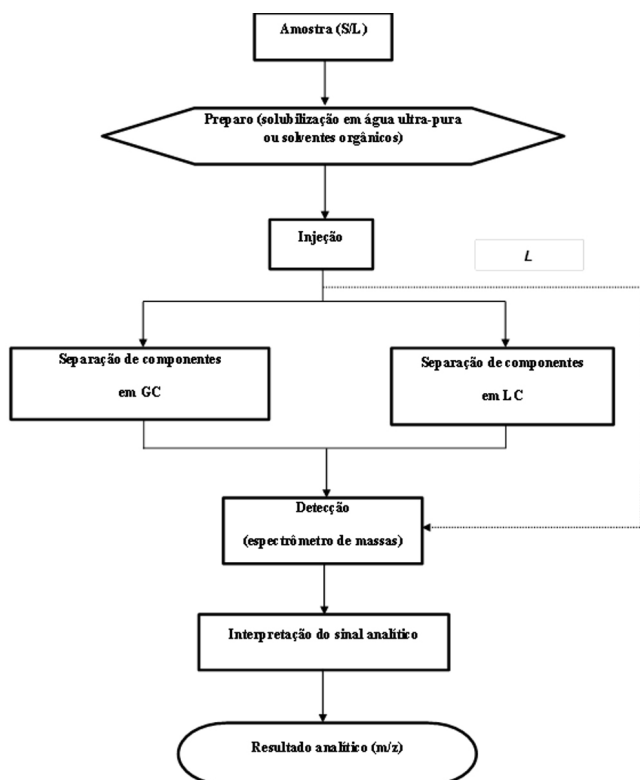
Cervo e Bervian conceituaram a pesquisa como atividade voltada para a solução de problemas,<sup>14</sup> a partir do emprego de processos

**Tabela 2.** Especificação simplificada da qualidade da fração B100 do biodiesel<sup>12</sup>

Parâmetro analítico	Unidade	Limite	Método analítico	Técnica analítica
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	<i>Não se aplica</i>
Massa específica à 20°C	kg m <sup>-3</sup>	850 - 900	ABNT-NBR 7148	Densidade (baseada em gravimetria e volumetria)
Viscosidade cinemática à 40°C	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3,0 – 6,0	ABNT-NBR 10441	Densidade e medida do tempo
Teor de água (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	500	ASTM D 6304	Gravimetria e volumetria
Contaminação total	mg kg <sup>-1</sup>	24	EN ISO 12662	Gravimetria
Ponto de fulgor (min.)	°C	100,0	ABNT-NBR 14598	Medida de temperatura (vaso Pensky-Martens)
Teor de éster (min.)	% m/m	96,5	ABNT-NBR 15342	GC com detector de ionização em chama
Resíduo de carbono	% m/m	0,05	ASTM D 4530	Gravimetria
Cinzas sulfatadas (máx.)	% m/m	0,020	ABNT-NBR 6294	Gravimetria
S total (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	50	ASTM D 5453	Fluorescência
Na + K (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	5	ABNT-NBR 1554	Espectrometria de absorção atômica
Ca + Mg (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	5	ABNT-NBR 1556	Espectrometria de absorção atômica
P (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	10	ABNT-NBR 1553	Espectrometria de emissão ótica
Corrosividade ao Cu (máx.)	-	1	ABNT-NBR 14359	Eletroquímica (cela galvânica)
Número de cetano	-	Anotar	ASTM D 6890	Combustão a volume constante
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx.)	°C	19	ABNT-NBR 14747	Medida de temperatura
Índice de acidez (máx.)	mgKOH g <sup>-1</sup>	0,5	ABNT-NBR 1448	Titulação potenciométrica
Glicerol livre (máx.)	% m/m	0,02	ABNT-NBR 15341	GC com detector de ionização em chama
Glicerol total (máx.)	% m/m	0,25	ABNT-NBR 15344	Titrimetria
P (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	10	ABNT-NBR 1553	Espectrometria de emissão ótica
Corrosividade ao Cu (máx.)	-	1	ABNT-NBR 14359	Eletroquímica (cela galvânica)
Número de cetano	-	Anotar	ASTM D 6890	Combustão a volume constante
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx.)	°C	19	ABNT-NBR 14747	Medida de temperatura

**Tabela 3.** Especificação simplificada da qualidade do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC)<sup>15</sup>

Parâmetro analítico	Unidade	Especificações		Método analítico	Técnica analítica
		AEAC	AEHC		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Visual	<i>Não se aplica</i>
Cor	-	Laranja antes da adição de corante	Límpido e isento de impurezas	Visual	<i>Não se aplica</i>
Acidez total (máx.)	mg L <sup>-1</sup>	30	30	ABNT-NBR 9866	Volumetria
Condutividade elétrica (máx.)	µS m <sup>-1</sup>	350	350	ABNT-NBR 10547	Eletroquímica (condutividade elétrica)
Massa específica à 20°C	kg m <sup>-3</sup>	791,5 (máx.)	807,6 - 811,0	ABNT-NBR 15639	Densidade (baseada em gravimetria e volumetria)
Teor alcoólico	% v/v % m/m	99,6 (min.) 99,3 (min.)	95,1 – 96,0 92,5 – 93,8	ABNT-NBR 5992	Densidade (baseada em gravimetria e volumetria)
pH	-	-	6,0 - 8,0	ABNT-NBR 10891	Eletroquímica (potenciometria direta)
Resíduo de evaporação (máx.)	mg 100mL <sup>-1</sup>	5	5	ABNT-NBR 8644	Gravimetria
Teor de hidrocarbonetos (máx.)	% v/v	3	3	ABNT-NBR 13993	Volumetria
Teor de cloreto (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	1	1	ABNT-NBR 10894	Cromatografia iônica
Teor de etanol (mín.)	% v/v	98	94,5	ASTM D 5501	GC com detector de ionização em chama
Teor de sulfato (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	4	4	ABNT-NBR 10894	Cromatografia iônica
Teor de Fe (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	5	5	ABNT-NBR 11331	Espectroscopia de absorção atômica
Teor de Na (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	2	2	ABNT-NBR 10422	Fotometria de chama
Teor de Cu (máx.)	mg kg <sup>-1</sup>	0,07	-	ABNT-NBR 11331	Cromatografia iônica
Teor de água (máx.)	% v/v	0,4	4,9	ABNT-NBR 15531	Titulação titrimétrica
Teor de metanol (máx.)	% v/v	1	1	-	GC com detector de ionização em chama
Goma lavada	mg 100mL <sup>-1</sup>	5	-	ASTM D 381	Evaporação em jato



**Figura 3.** Fluxograma simplificado da aplicação da espectrometria de massas para a identificação estrutural de compostos orgânicos em amostras líquidas (L) e sólidas (S), acoplada a sistema de separação por cromatografia líquida (LC, liquid chromatography) ou cromatografia gasosa (GC, gas chromatography)

científicos, compreendendo a formulação do problema, aplicação do método científico e obtenção da solução, o que é bastante similar ao *modus operandi* da química analítica descrito na Figura 1. Aliado a este conceito, as atividades de desenvolvimento visam, além de outros objetivos, dar uma aplicação prática aos resultados gerados na etapa preliminar de pesquisa, ou de busca pela solução, seja ela em escala laboratorial ou industrial.

As técnicas instrumentais, que determinam quantidades relativas da espécie de interesse, têm-se mostrado versáteis e robustas para aplicação em P&D, oferecendo possibilidades de detecção e quantificação que não podem ser obtidas com as técnicas clássicas (quantidades baseadas em número de massa, número de mols, ou carga) como alta eficiência de separação, alta resolução, análise multielementar, entre outras. Na Tabela 4 são apresentadas algumas técnicas instrumentais bastante utilizadas em P&D.

Conforme já comentado, as fontes de biomassa e sua composição são bastante heterogêneas, além do fato de que as pesquisas para o seu uso geralmente buscam o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para o aproveitamento de todo o potencial da biomassa, desde o energético até o de produção de compostos químicos. Isto implica que o uso de uma técnica depende em muito da necessidade analítica surgida durante a atividade experimental (ex.: identificação de produtos e subprodutos de um processo inovador). Pode-se citar neste contexto pesquisas visando à obtenção de biocombustíveis de segunda geração, de produtos de gaseificação da biomassa e de produtos químicos derivados da lignina e da hemicelulose.

Cabe destacar que na atualidade o uso de técnicas hífenizadas em áreas como a pesquisa de efluentes tem mostrado ganho em separação e detecção.<sup>25</sup> Estas técnicas caracterizam-se pela união de duas ou mais técnicas analíticas (ex.: microextração em fase sólida-GC-espectrometria de massas), o que pode otimizar o tempo de preparo das amostras e os custos envolvidos. Certamente, tais técnicas já são também de grande utilidade em pesquisas sobre a biomassa e terão um uso maior conforme haja o aparecimento de novos desafios no que diz respeito aos processos de produção e de análise.

#### A química analítica de processos

A necessidade de um controle de qualidade dos processos químicos e bioquímicos de produção levou à criação do termo química analítica de processos ou PAC (*process analytical chemistry*), muitas vezes também chamado de tecnologia analítica de processos ou PAT (*process analytical technology*). Como uma área de pesquisa e aplicação, privilegia-se o uso de técnicas e métodos robustos, preferencialmente em tempo real durante a operacionalização do processo (*on-line*), com as análises sendo realizadas diretamente no reator, ao invés de análises realizadas em laboratório.<sup>26,27</sup> A principal vantagem

**Tabela 4.** Técnicas analíticas e suas aplicações em P&D da biomassa

Técnica analítica	Aplicação em P&D	Referência
Calorimetria diferencial de varredura	Determinação das características de combustão endotérmica e exotérmica para peletes de madeira	15
Eletroforese capilar	Separações de alta eficiência de compostos, preferencialmente polares, na análise de produtos da degradação química da biomassa	16
Espectrometria de massas	Identificação estrutural de compostos orgânicos diversos de processos de tratamento da biomassa, a partir da razão m/z	17
Espectrometria de fluorescência de raios X	Quantificação multi-elementar em amostras líquidas e sólidas de resíduos para detecção e quantificação de Si, K, Ca, P, Fe, Mn, Ti, Mg e Na	18
Espectroscopia no infravermelho médio e próximo	Identificação estrutural de compostos orgânicos e de interações físicas e químicas na síntese de novos produtos	19 20
Difratometria de raios X	Determinação de cristalinidade e da composição química de compostos orgânicos, como a celulose, e inorgânicos, como catalisadores	21
Microscopia eletrônica de varredura	Análise superficial e estrutural de materiais e compostos orgânicos, como de derivados da lignina, e inorgânicos, como de catalisadores	22
Ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup> C no estado sólido	Determinação estrutural de compostos orgânicos oriundos do processamento da biomassa	23
Voltametrias (ex.: cíclica e de onda quadrada)	Especiação química de metais e não metais, e quantificação, como de catalisadores para glicerina	24

**Tabela 5.** Uso de métodos analíticos baseados em análise em fluxo, conforme a abordagem PAC/PAT, em processos relacionados ao uso da biomassa, a partir de adaptações de Barnett *et al.* (1999)<sup>28</sup>

Analito	Matriz	Método
Glicose	Caldo de fermentação para produção de etanol	Formação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em presença de glicose oxidase, com monitoramento espectrofotométrico a 540 nm
Glicose	Caldo de fermentação para produção de etanol	Deteção eletroquímica do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oxidado em presença de enzima, com monitoramento a 650 mV
Ca <sup>2+</sup>	Efluente de indústria de papel e celulose	Formação de complexo em presença de cresol, com monitoramento espectrofotométrico a 620 nm

deste tipo de abordagem analítica em relação à tradicional, na qual é realizada a amostragem seguida do transporte da amostra e posterior análise em laboratório, é que análises realizadas *in situ* proporcionam maior rapidez para a tomada de ações corretivas e consequente ajuste do processo de desenvolvimento ou de produção, quanto este apresentar não conformidades técnicas, como no caso dos processos de fermentação e destilação do etanol e de transesterificação do biodiesel, nos quais variáveis como temperatura, valor de pH, pressão, formação de produtos e subprodutos, entre outros, devem ser monitoradas para garantir a qualidade do produto final.

Contudo, a necessidade de se ter instrumentação analítica robusta, como sensores eletroquímicos de simples uso e automatizados, acaba limitando o número de parâmetros analíticos possíveis de serem analisados, além dos limites de detecção e de quantificação - LD e LQ, respectivamente - que dificilmente atingem valores de laboratório. Porém, o contínuo desenvolvimento de novas tecnologias analíticas e de novos materiais certamente aumentará as possibilidades de obtenção de mais resultados, tanto por aceitar maior variação nas condições físico-químicas do meio, quanto por permitir uma melhor identificação de compostos químicos. Neste último caso, por exemplo, por meio da utilização de detectores como os de absorção no UV/visível e no infravermelho médio e próximo.<sup>27</sup>

Aplicações da abordagem PAC/PAT a partir do uso de métodos de análise em fluxo podem ser observadas na Tabela 5 para processos químicos e bioquímicos. A análise em fluxo é uma técnica que permite a realização de análises *in situ* no modo *on-line* real; ou seja, seus métodos podem atender bem ao conceito PAC/PAT apresentado acima.

### Tendências tecnológicas

Como anteriormente citado, o uso de instrumentos robustos, de fácil manuseio e rápida resposta, como as sondas espectroscópicas – com destaque para o Raman e para o infravermelho médio – deve tomar cada vez mais espaço, principalmente no que diz respeito ao monitoramento *in situ* dos processos de conversão.

A redução no uso de técnicas invasivas, de modo a permitir a observação das estruturas químicas componentes da biomassa com a menor alteração possível das mesmas, como RMN e o infravermelho médio e próximo, surge como uma boa oportunidade em P&D e de negócio. Cabe aqui comentar também a respeito de técnicas baseadas em espectrometria de massas que permitem uma rápida análise de componentes da biomassa (ex.: sacarídeos e óleos), como DESI (*desorption electrospray ionization-mass spectrometry*) e DART (*direct analysis in real time-mass spectrometry*).<sup>29,30</sup>

O crescimento no uso de técnicas hífenadas, principalmente aquelas baseadas na separação dos componentes, como a cromatografia, e a miniaturização de componentes (*lab-on-a-chip* e micro fabricação), permitirão alcançar melhores resoluções a menores LD e LQ.

Finalmente, a padronização mundial de metodologias de análise da biomassa como matéria-prima em substituição ao petróleo deverá revigorar, de um modo geral, o mercado de produtos e serviços de análise química.

### ANÁLISES QUÍMICAS “VERDES”

Uma questão de grande importância é a minimização dos impactos ao meio ambiente e à saúde humana e animal que possam ser causados pelos processos da Química enquanto ciência e tecnologia, levando à criação do termo *química verde* e ao estabelecimento de seus 12 princípios práticos.<sup>31</sup> De acordo com este conceito, alguns princípios podem se destacar quanto à condução de uma análise química:

- Prevenir a geração de resíduos ao invés de tratá-los;
- Todo reagente deve ser consumido para a formação de um produto, ou seja, deve haver uma economia atômica;
- O uso de solventes, agentes de separação, etc., deve ser desnecessário, se possível, e inócuo quando feito;
- Reduzir ou evitar a formação de derivados, pois isto envolve a utilização adicional de reagentes, o que pode gerar maior quantidade de resíduos;
- Desenvolver metodologias analíticas que possam ser utilizadas em tempo real para monitoramento e controle, antes da formação de compostos tóxicos, de forma a contribuir na prevenção de poluição.

Armenta e colaboradores abordaram de uma maneira ampla a criação do termo *química analítica verde*, seus marcos e exemplos de aplicação voltados para: i) preparo de amostras; ii) metodologias de varredura; iii) alternativas a reagentes tóxicos; iv) minimização de resíduos; v) recuperação de reagentes; vi) descontaminação *on-line* de resíduos; vii) metodologias sem o uso de reagentes.<sup>32</sup> Assim, cabe aqui considerar que a análise da biomassa deve ser *per se* fundamentada nos princípios da química verde, já que o contexto de uso da primeira é refletido na sustentabilidade das matérias-primas.

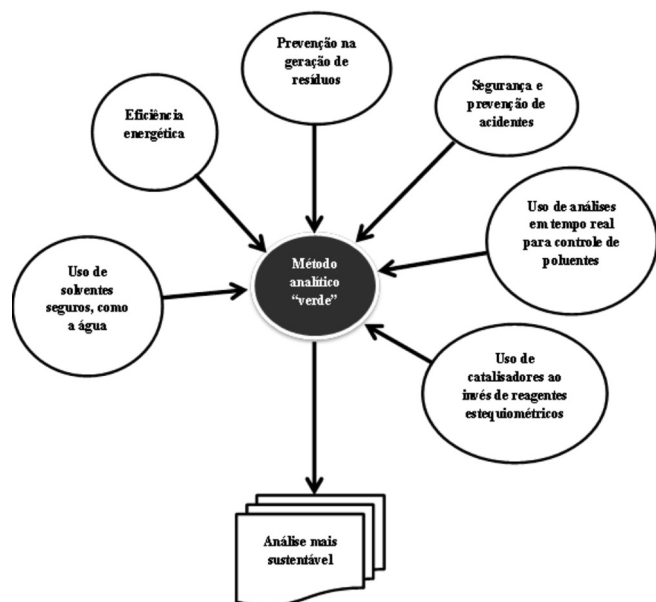
De la Guardia e Guarrigues observam como desafios a serem superados para uma química analítica verde:<sup>33</sup> i) transposição de paradigmas ecológicos; ii) segurança ocupacional e ambiental; iii) aplicação prática dos princípios da química verde à química analítica; iv) definição das melhores estratégias “verdes”; v) redução de custos. A Figura 4 apresenta uma abordagem de uso dos princípios que podem ser considerados como principais para se ter um método analítico “verde”, o qual possa ser aplicado ao caso da biomassa e de seus produtos. É importante considerar que um método “verde” pode levar a um processo analítico mais sustentável.

### UMA NOVA ABORDAGEM PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE BIOMASSA

A questão do preparo de amostras ilustra bem os desafios da química analítica a serem superados para a obtenção de dados, a correta interpretação destes e sua aplicação para a resolução de problemas das cadeias da biomassa. Pode-se afirmar que sem o correto preparo da amostra dificilmente serão obtidas informações que tenham alguma relevância prática.

Quando se trabalha com biomassa vegetal tem-se uma heterogeneidade intrínseca de sua constituição química, como consequência





**Figura 4.** Aplicação de conceitos de química verde para o desenvolvimento de um método analítico "verde" e sua implicação na melhoria na sustentabilidade de um processo analítico, sendo que tal sustentabilidade considera impactos ambientais, impactos econômicos e impactos sociais; neste caso é considerada somente a componente ambiental

dos diversos teores dos constituintes principais (celulose, hemicelulose e lignina) e secundários (proteínas, óleos, etc.), que podem variar de acordo com a espécie vegetal, clima, tipo de solo e tipo de cultivo. Tal heterogeneidade é refletida nos produtos, coprodutos, subprodutos, resíduos sólidos e efluentes líquidos dos processos que a utilizam como matéria-prima. Para uma correta análise é importante a padronização de métodos, de forma que o resultado analítico reflita as características do analito de interesse e não da matriz ou dos reagentes utilizados; em alguns casos, o preparo de amostras torna-se também uma etapa de separação.

A grande maioria dos métodos de preparo foi desenvolvida utilizando ácidos concentrados para ataque agressivo à amostra, de forma a liberar o analito da matriz para as próximas etapas da análise. Porém, o uso de reagentes básicos tem também possibilitado a aplicação de procedimentos de preparo, como digestões e extrações,<sup>34</sup> que podem reduzir custos, impactos ambientais e riscos ocupacionais em um laboratório de análise da biomassa e de seus produtos e resíduos.

Um exemplo disto é na determinação de Ca, Fe, Mg, Mn e Zn em plantas por espectrometria de absorção atômica, com boa acurácia e precisão, na qual a amostra é tratada para a extração dos analitos com soluções básicas de carbonato e hidróxido de sódio e ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).<sup>35</sup> A determinação da presença destes elementos é importante, por exemplo, para o caso de se utilizar catalisadores heterogêneos em processos de conversão da biomassa em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar ou eucalipto, nos quais tais metais poderiam influenciar na performance dos catalisadores e, conseqüentemente, na cinética de reação. Na, K, Ca e Mg podem ser determinados em biodiesel utilizando-se a mesma técnica analítica, porém com um preparo da amostra por meio de formação de micro emulsões, o que proporciona um aumento da estabilidade do sinal analítico.<sup>36</sup>

Outro exemplo é na determinação de glicose e etanol em processo de obtenção de etanol de segunda geração, a partir de biomassa lignocelulósica, com o uso da espectroscopia Raman. Neste caso, necessita-se de pouca preparação da amostra, com esta sendo somente filtrada.<sup>37</sup> Deste modo, a extensão dos procedimentos de preparo

dependerá diretamente das características físicas do instrumento analítico, bem como do fenômeno que permite a tomada da medida.

No caso específico da determinação do conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina, o preparo se dá por meio de secagem, liofilização, moagem, pré-tratamento ácido (preferencialmente para a celulose e hemicelulose) e pré-tratamento básico com a presença ou não de solventes orgânicos (para a lignina), seguido de análise cromatográfica. Instituições como o *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) e o *International Lignin Institute* (ILI) destacam-se na elaboração e publicação destes procedimentos de preparo, buscando a padronização dos mesmos.<sup>38,39</sup>

Normalmente, métodos e procedimentos de preparo são foco de constante melhoria e otimização, objetivando alcançar maior eficácia na determinação da concentração real de um analito, ou uma maior acurácia.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

É fundamental que haja um plano de gestão de laboratório que contemple desde a análise composicional e caracterização da matéria-prima, até o controle de qualidade do produto e do processo; tal plano deve ser estruturado segundo as Boas Práticas de Laboratório, compreendendo os controles do ambiente de realização dos estudos e dos dados analíticos gerados (ex.: confiabilidade e reprodutibilidade) para produtos químicos diversos.<sup>40</sup> Em alguns casos, faz-se necessário também seguir a norma ISO 17025, a qual estabelece os critérios e procedimentos para a acreditação do laboratório de análise junto ao INMETRO.<sup>41</sup>

Assim, garante-se que todas as possibilidades de aplicação das análises químicas possam realmente ser exploradas de uma maneira planejada, levando-se em consideração os aspectos técnicos, econômicos, de impacto ao meio ambiente e de saúde ocupacional.

## REFERÊNCIAS

- Vaz Júnior, S.; *Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis*, (Circular Técnica 02), Embrapa Agroenergia: Brasília, 2010.
- Vaz Júnior, S.; Soares, I.P.; *Química Analítica Aplicada à Agroenergia*, Embrapa: Brasília, 2012.
- Skoog, D. A.; West D. M.; Holler F. J.; Crouch, S.R.; *Fundamentos de Química Analítica*, 8 ed., Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2006.
- Atkinson, G.F.; *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 201.
- Artiga, P.; González, F.; Mosquera-Corral, A.; Campos, J.L.; Garrido, J.M.; Ficara, E.; Méndez, R.; *Biochem. Eng. J.* **2005**, *26*, 176.
- Seixo, J.; Varela, M.H.; Coutinho, J.A.P.; Coelho, M.A.Z.; *Biochem. Eng. J.* **2004**, *21*, 131.
- Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Agrawal, U. C.; Garg, M.O.; *TrAC, Trends. Anal. Chem.* **2013**, *42*, 125.
- Takeuchi, R.M.; Santos, A.L.; Padilha, P.M.; Stradiotto, N.R.; *Talanta* **2007**, *71*, 771.
- Mischick, P.; Momcilovic, D.; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2010**, *64*, 117.
- Shuo, C.; Aita, G.M.; *Bioresour. Technol.* **2013**, *131*, 357.
- Hu, T.Q.; *Characterization of Lignocellulosic Materials*, Blackwell: Oxford, 2008.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP; *Resolução n. 14*, ANP: Brasília, 2012.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP; *Resolução n. 7*, ANP: Brasília, 2008.
- Cervo, A.L.; Bervian, P.A.; *Metodologia científica*, 4. ed., Makron Books do Brasil: São Paulo, 1996.
- He, F.; Yi, W.; Zha, J.; *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 130.

16. Javor, T.; Buchberger, W.; Faix, O.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *484*, 181.
17. Zou, X.; Qin, T.; Huang, L.; Zhang, X.; Yang, Z.; Wang, Y.; *Energy Fuels* **2009**, *23*, 5213.
18. Míguez, J. L.; Granada, E.; González, L.M.L.; Xiberta, J.; Fernández, P.; *Renewable Energy* **2002**, *27*, 575.
19. Sivasankarapillai, G.; McDonald, A.; *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 919.
20. Soares, I.P.; Rezende, T.F.; Fortes, I.C.P.; *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4143.
21. Bahng, M.-K.; Mukarate, C.; Robichaud, D.J.; Nimlos, M.R.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *651*, 117.
22. Guoxin, H.; Hao, H.; *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 899.
23. Bardet, M.; Hediger, S.; Gerbaud, G.; Gambarelli, S.; Jacquot, J. F.; Foray, M. F.; Gabelle, A.; *Fuel* **2007**, *86*, 1966.
24. Hu, J.; Li, J.; Gu, Y.; Guan, Z.; Mo, W.; Ni, Y.; Li, T.; Li, G.; *Appl. Catal., A* **2010**, *386*, 188.
25. Menezes-Filho, A.; Dos Santos, F.N.; Pereira, P.A.P.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 139.
26. Van Staden, J.F.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2303.
27. Workman-Jr., J.; Koch, M.; Veltkamp, D.; *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3789.
28. Barnett, N.W.; Lenehan, C.E.; Lewis, S.W.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 346.
29. Zhang, Y.; Chen, H.; *J. Mass Spectrom.* **2010**, *289*, 98.
30. Vaclavik, L.; Cajka, T.; Hrbek, V.; Hajslova, J.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *645*, 56.
31. Anastas, P.T.; Warner, J.C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998.
32. Amenta, S.; Garrigues, S.; De la Guardia, M.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 497.
33. De la Guardia, M.; Garrigues, S.; *Challenges in Green Analytical Chemistry*, RSC Publishing: Cambridge, 2011.
34. Nóbrega, J.A.; Santos, M.C.; De Souza, R.A.; Cadore, S.; Barnes, R.M.; Tatro, M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2006**, *61*, 465.
35. Filgueiras, A.V.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **2001**, *369*, 451.
36. Lyra, F.H.; Carneiro, M.T.W.D.; Brandão, G.P.; Pessoa, H.M.; De Castro, E.V.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 180.
37. Shih, C.-J.; Smith, E.A.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *653*, 200.
38. [http://www.nrel.gov/biomass/analytical\\_procedures.html](http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html), acessada em Fevereiro 2013.
39. <http://www.ili-lignin.com/projects/norms.php>, acessada em Fevereiro 2013.
40. Organization for Economic Co-operation and Development. OECD. *OECD series on principles of good laboratory practice and compliance monitoring – number 1*; OECD: Paris, 1998.
41. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT; *NBR ISO/IEC 17025*, ABNT: São Paulo, 2005.