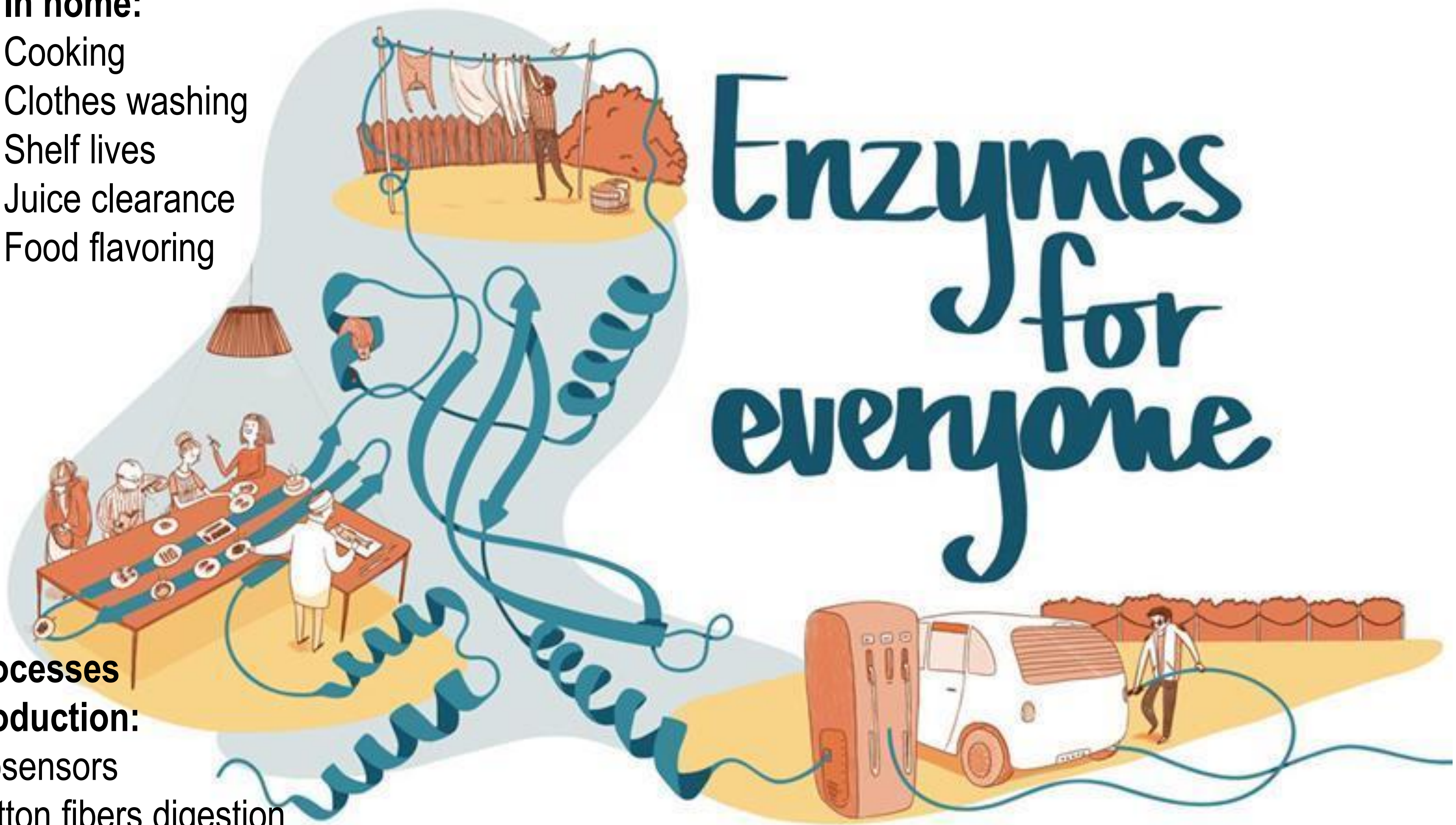
The industrial enzymes market in 2014: $4.2 billion;
Projected to grow at a rate of 7% from 2015 to 2020.
https://www.chemistryworld.com/features/enzymes-for-everyone/9592.article

In home:
Cooking
Clothes washing
Shelf lives
Juice clearance
Food flavoring



Processes Production:
Biosensors
Cotton fibers digestion
Organic synthesis → biotechnological applications
Biofuels

vídeo #2

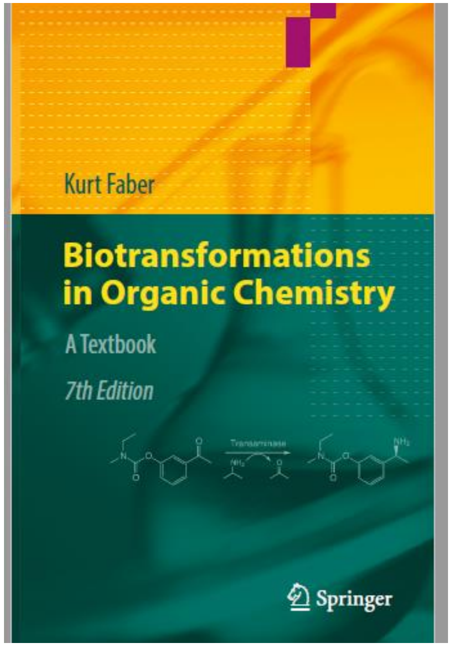
"A reasonable working definition of **green chemistry** can be formulated as follows[10]: *Green chemistry efficiently utilizes (preferably renewable) raw materials, eliminates waste and avoids the use of toxic and/or hazardous reagents and solvents in the manufacture and application of chemical products*. As …, the guiding principle is the *design* of environmentally benign products and processes (benign by design) [4]. This concept is embodied in the **12 Principles of Green Chemistry** [1, 4] which can be paraphrased as:

1. Waste prevention instead of remediation
2. Atom efficiency
3. Less hazardous/toxic chemicals
4. Safer products by design
5. Innocuous solvents and auxiliaries"

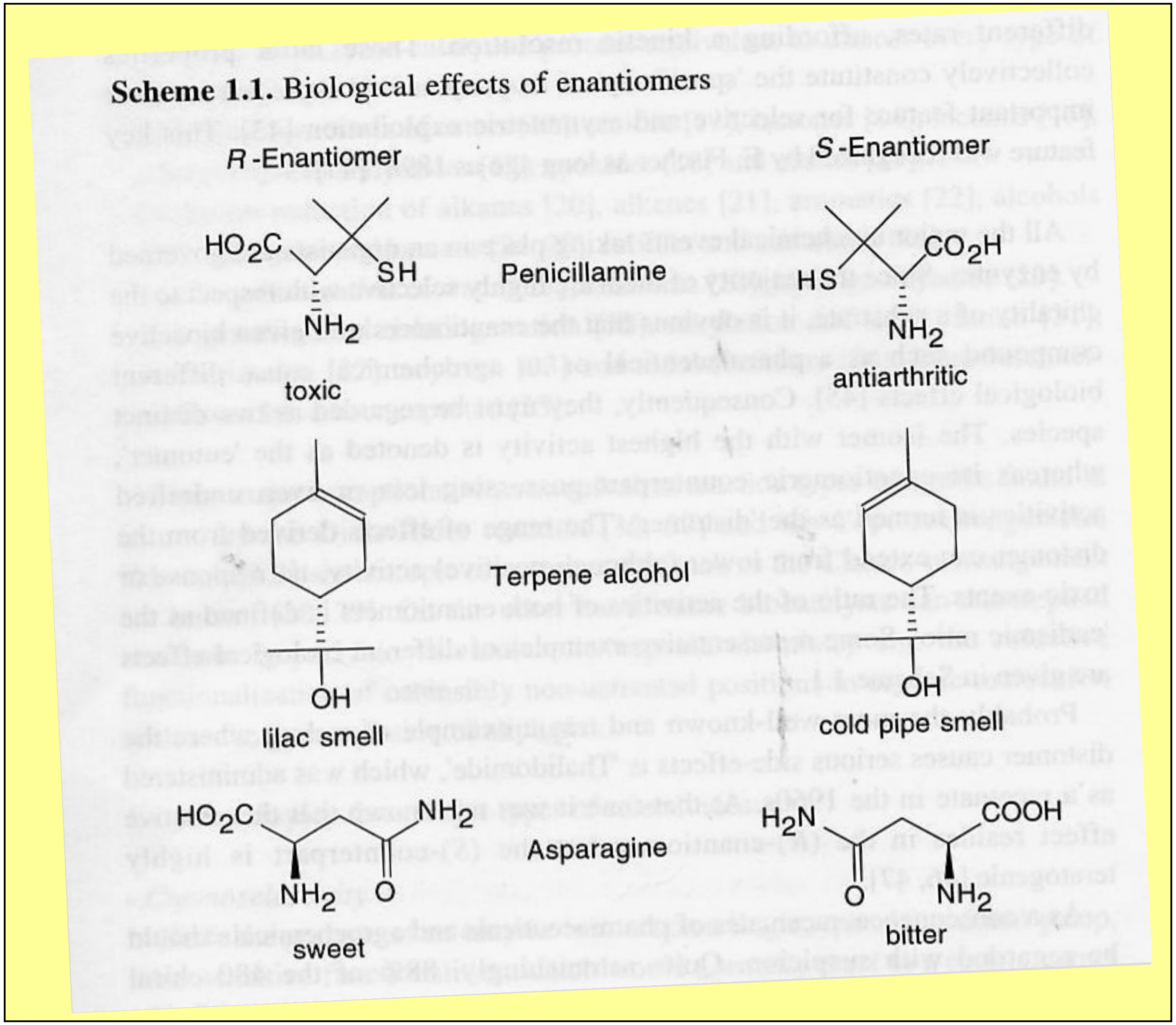
1

Green Chemistry and Catalysis. I. Arends, R. Sheldon, U. Hanefeld

ISBN: 978-3-527-30715-9



Síntese orgânica atual: Demanda por sínteses enantiosseletivas:
racematos deveriam ser evitados em química farmacêutica e agrícola
difícil separação / FDA: permite, mas desestimula.



Exemplos de sínteses envolvendo reações de hidratação: um único produto!

Nitrila hidratases

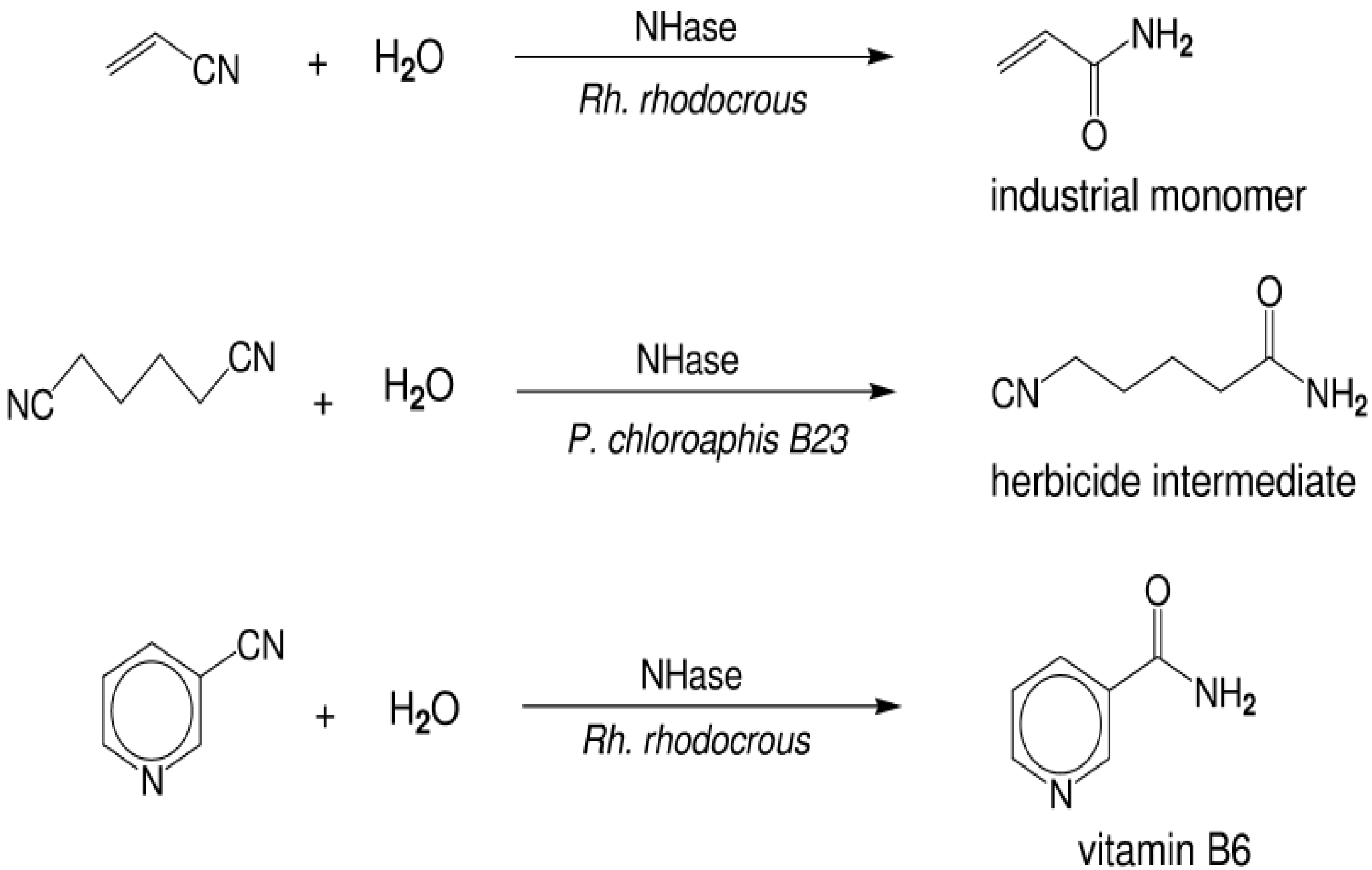


Fig. 1.42 Industrial processes employing a nitrile hydratase.

Razões de necessidade de alternativas ao combustível fóssil:

1) **Fonte limitada**
2) **Emissão de gases poluentes do ambiente**
3) **Política internacional (dependências & conflitos)**
4) **Saída: biocombustíveis**

Etanol

1. acetileno (gás incolor,C_2H_2) + H_2O → acetaldeídeo → etanol
2. Etileno (gás incolor, C_2H_4) + H_2O → etanol
3. Cana-de açúcar, milho, beterraba, batata, trigo, mandioca e *celulose* → glucose → etanol

Biodiesel

óleos de origem vegetal e animal → TAG → AG → AG-OMe

Tópicos atuais de Pesquisa & Desenvolvimento (P&D): impactam vida no planeta

Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today

B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén and G. Zacchi

TRENDS in Biotechnology Vol.24 No.12 , 2006, 549

Whole-cell biocatalysts for biodiesel fuel production

H. Fukuda[1], S. Hama[2], S. Tamalampudi[1,2] and H. Noda[2]

Trends in Biotechnology Vol.26 No.12 , 2008, 668

ISTC Reports

Illinois Sustainable Technology Center

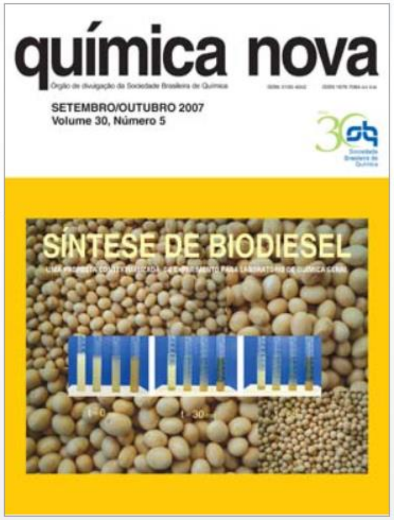
Whole-cell Biocatalysts for Producing Biodiesel from Waste Greases

RR-117
March 2010
www.istc.illinois.edu

Guang Jin
Thomas J. Bierma
Illinois State University
Normal, Illinois

Biofilm formation and ethanol inhibition by bacterial contaminants of biofuel fermentation
Bioresource Technology, Volume 196, 2015, pp. 347-354
Joseph O. Rich, Timothy D. Leathers, Kenneth M. Bischoff, Amber M. Anderson, Melinda S. Nunnally
Dwnload PDF

Brasil ?



Imobilização de lipases em filme de caseinato de sódio/ glicerol: aplicação na síntese de ésteres D. Sebrão, V D. Silva, Mª da Graça Nascimento, M A. Moreira

Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica R Geris, N A. C. dos Santos, B A. Amaral, I S. Maia, VD. Castro, J.R. M. Carvalho

BRAZILIAN JOURNAL OF MICROBIOLOGY 47S (2016) 64–76

SBM Sociedade Brasileira de Microbiologia

BRAZILIAN JOURNAL OF MICROBIOLOGY

http://www.bjmicrobiol.com.br/

Biotechnology and Industry Microbiology

Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry

CrossMark

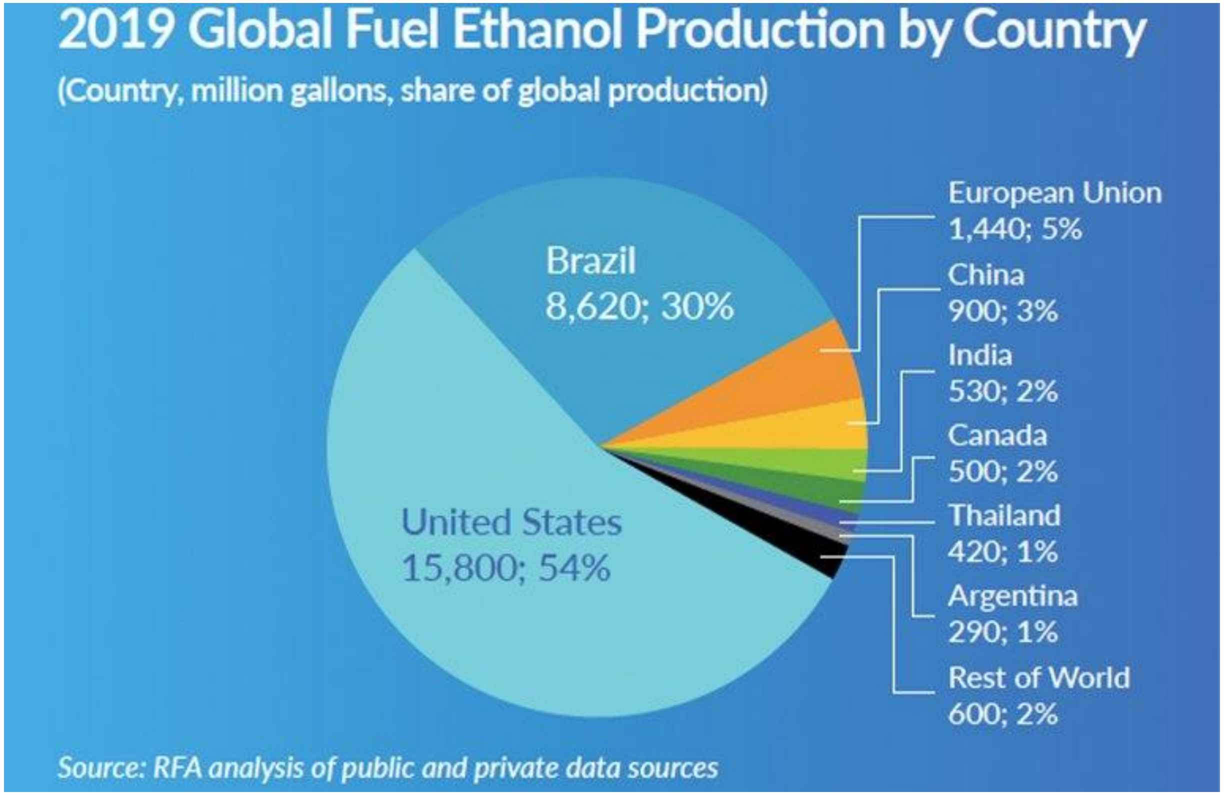
Mario Lucio Lopes, Silene Cristina de Lima Paulillo, Alexandre Godoy,*
...io Cherubin, Marcel Salmeron Lorenzi,
...ique Carvalho Giometti, Claudemir Domingos Bernardino,
...rt de Amorim Neto, Henrique Vianna de Amorim

São Paulo, SP, Brazil

Álcool: etanol

Brasil e EUA → ~ 85 % do etanol produzido no mundo
Brasil → 2º. maior produtor mundial

Etanol de cana-de-açucar → "*the most successful [alternative fuel]() to date"*
(álcool de 1ª. geração)



Como?

Cana → lavada → picada → espremida → suco (garapa; 10-15% sacarose)

bagaço

1. queima para geração de bioenergia

2. celulose → etanol

Filtrado

Tratamento
Pasteurização

Evaporação
(xarope)

Cristalização
cristais claros (açucar)
+
resíduo

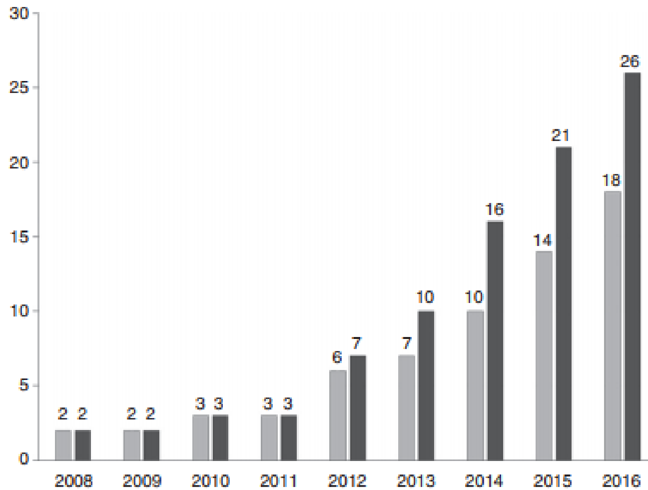


Fig. 5 – Number of distilleries that use Tailored Yeast Strains® as starter for ethanol production in Brazil (gray bars) and total number of strains (dark bars) selected since 2008 by karyotyping and the mitochondrial DNA analysis.

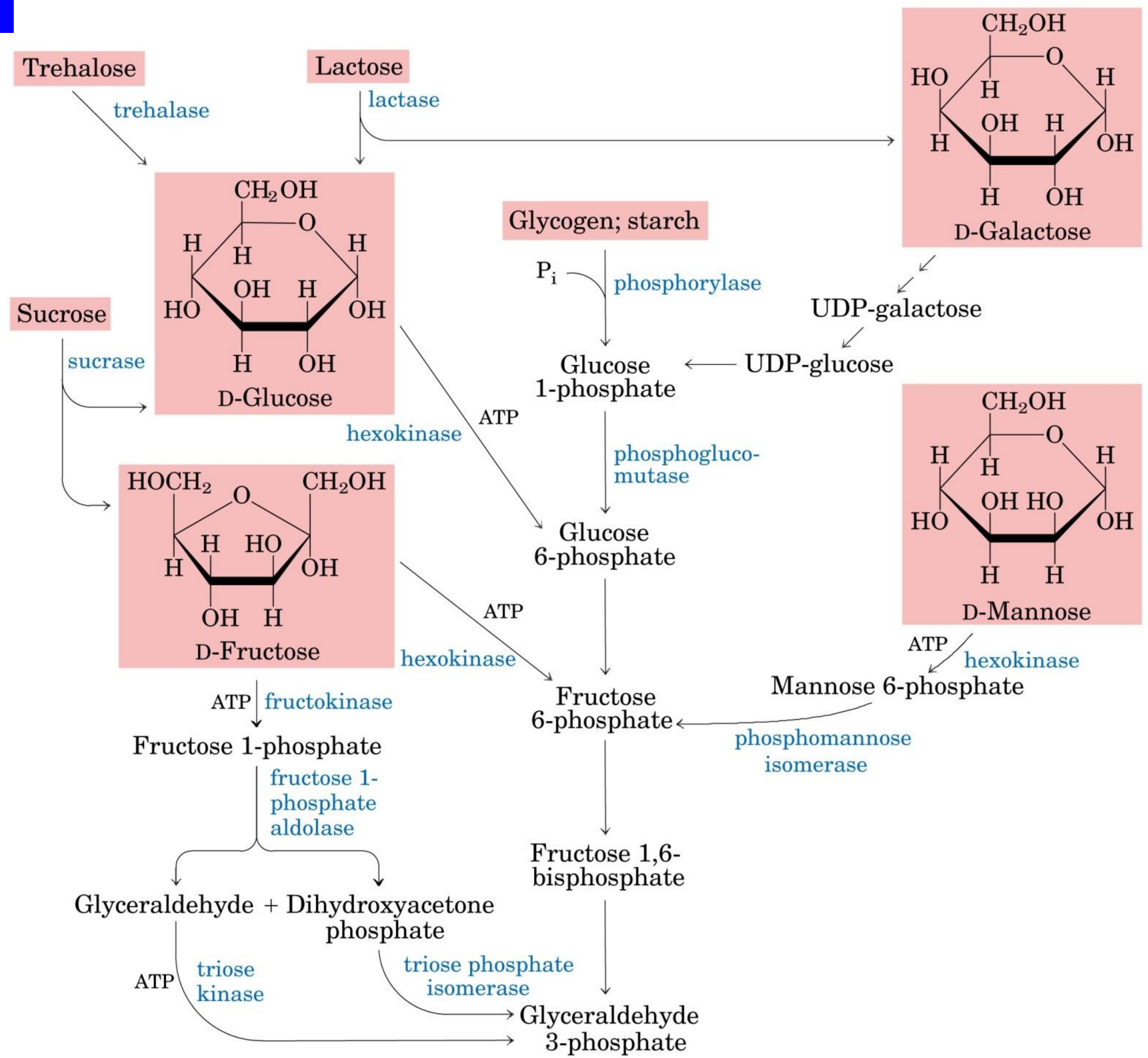
ENZIMAS

?

Fermentação
por levedura
(recuperada)

7-10% do volume total
de álcool
(destilado)

ENZIMAS


Trehalose
trehalase
Lactose
lactase
D-Glucose
D-Galactose
Sucrose
sucrase
D-Fructose
Glycogen; starch
P_i
phosphorylase
UDP-galactose
UDP-glucose
Glucose 1-phosphate
phosphogluco-mutase
hexokinase
ATP
Glucose 6-phosphate
D-Mannose
ATP
hexokinase
Mannose 6-phosphate
ATP
hexokinase
Fructose 6-phosphate
phosphomannose isomerase
ATP
fructokinase
Fructose 1-phosphate
fructose 1-phosphate aldolase
Fructose 1,6-bisphosphate
Glyceraldehyde + Dihydroxyacetone phosphate
ATP
triose kinase
triose phosphate isomerase
Glyceraldehyde 3-phosphate

ENZIMAS

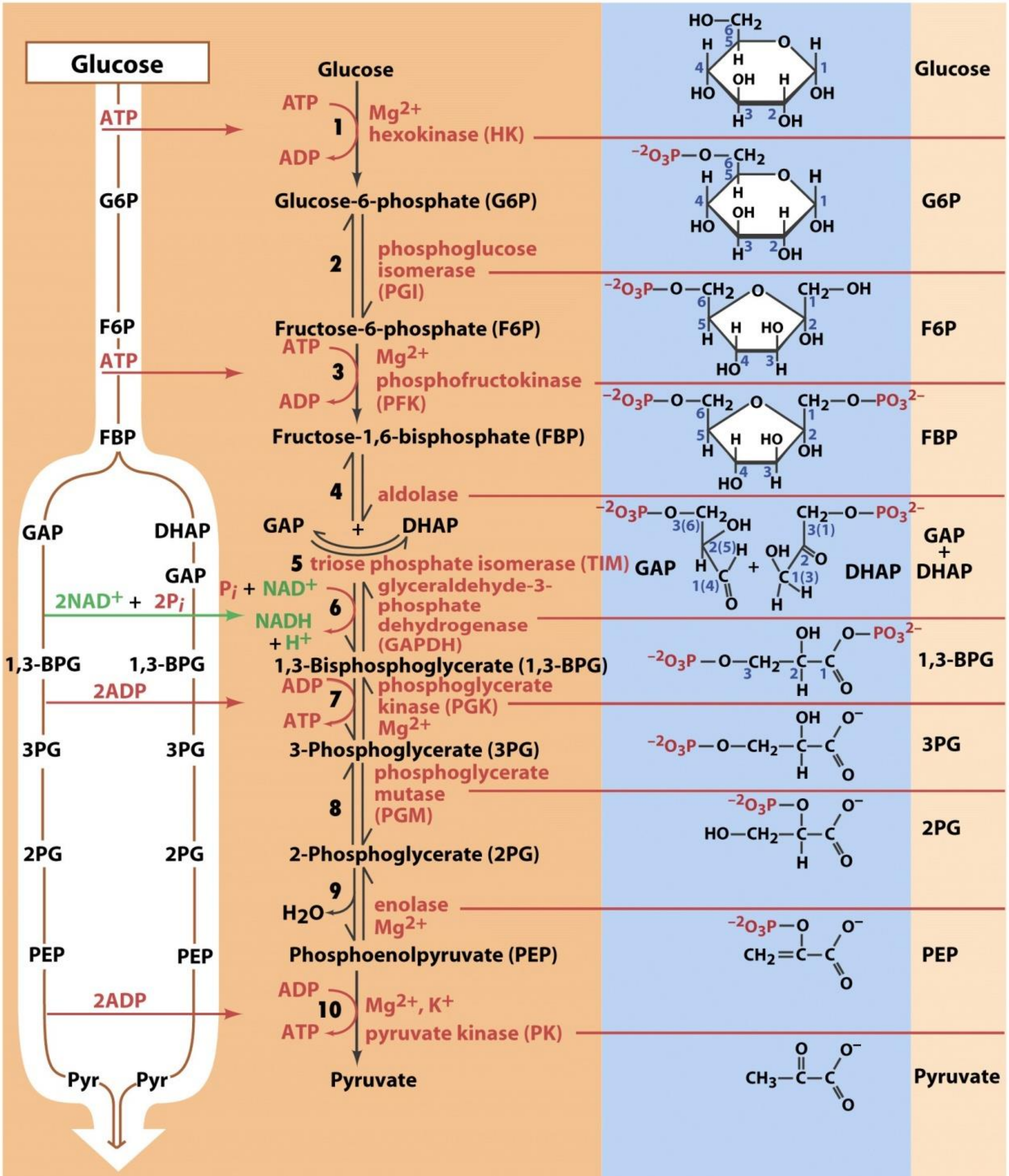


Figure 14-1 Fundamentals of Biochemistry, 2/e

ENZIMAS

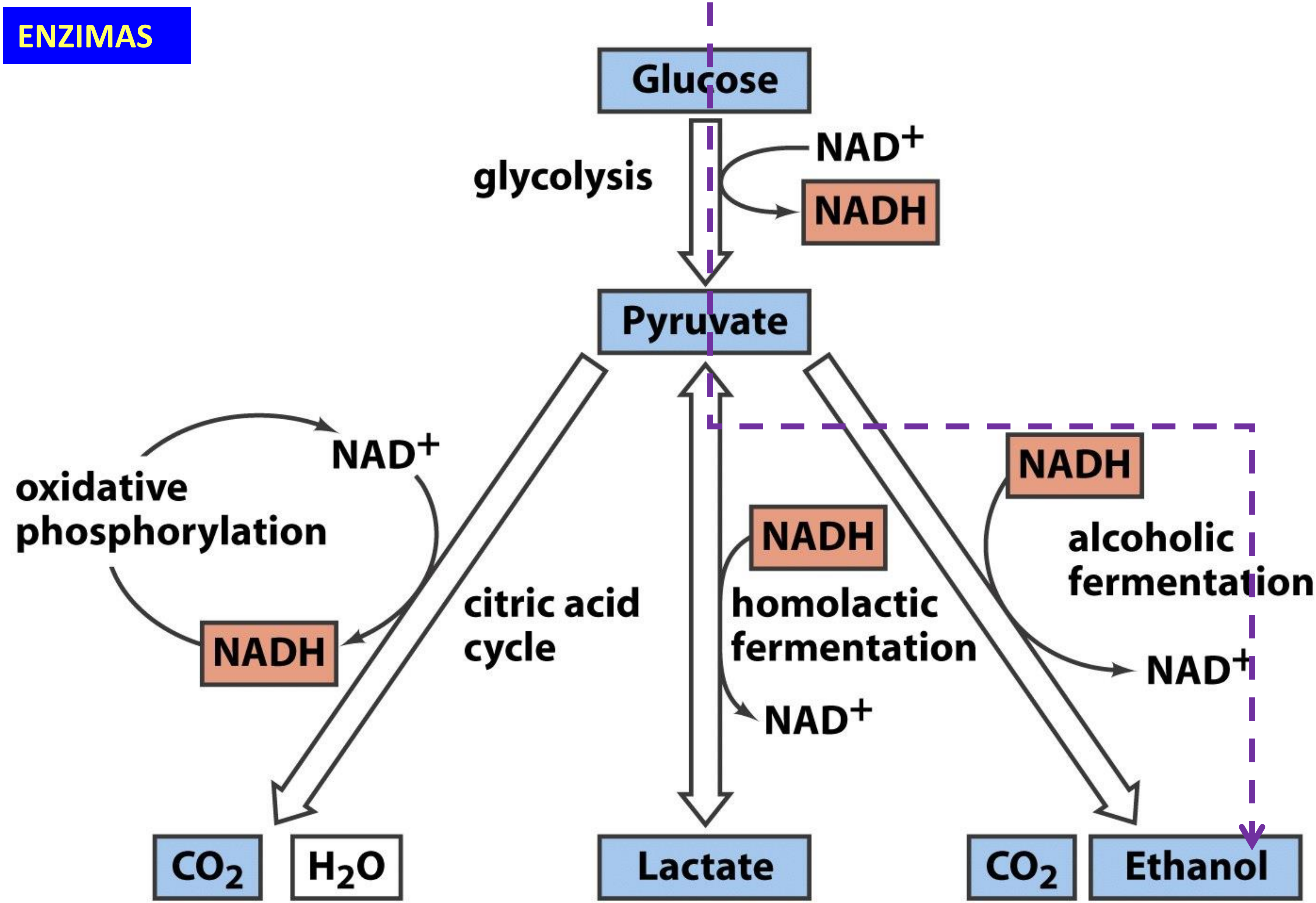


Figure 14-16 Fundamentals of Biochemistry, 2/e

ENZIMAS

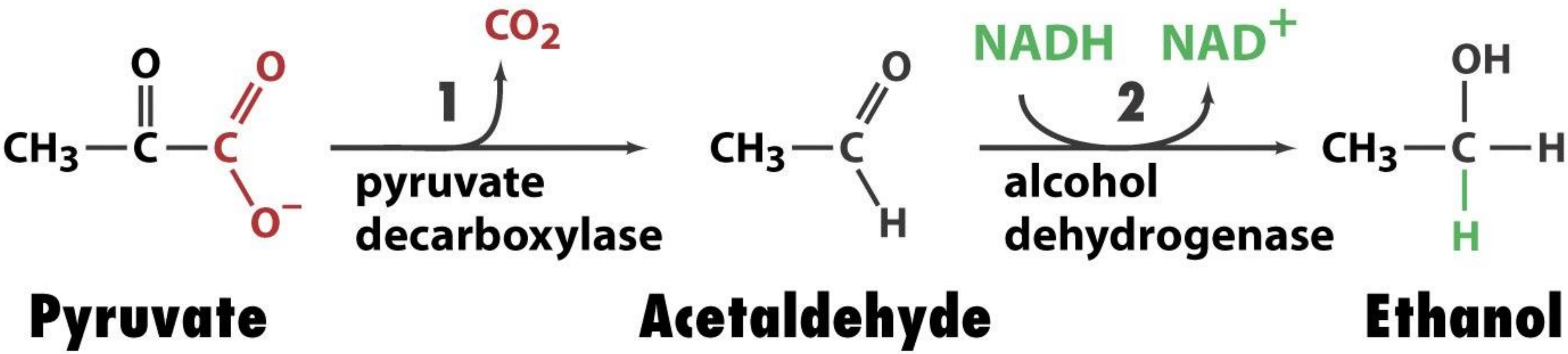


Figure 14-18 Fundamentals of Biochemistry, 2/e

Relação direta com o que já foi estudado na Bioquímica

Melhorias e alternativas?

Técnicas agronômicas: ***cultivo, colheita, irrigação*.**

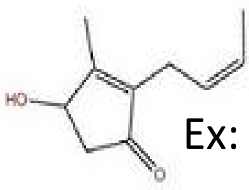
Levedura: modificação genética de *Saccharomyces cerevisiae*

Cana-de-açucar: *linhagens novas* (mais resistentes a doenças, a bactérias, pesticidas)

Outras fontes: *milho* (principalmente nos EUA)
celulose (etanol de 2ª. geração)

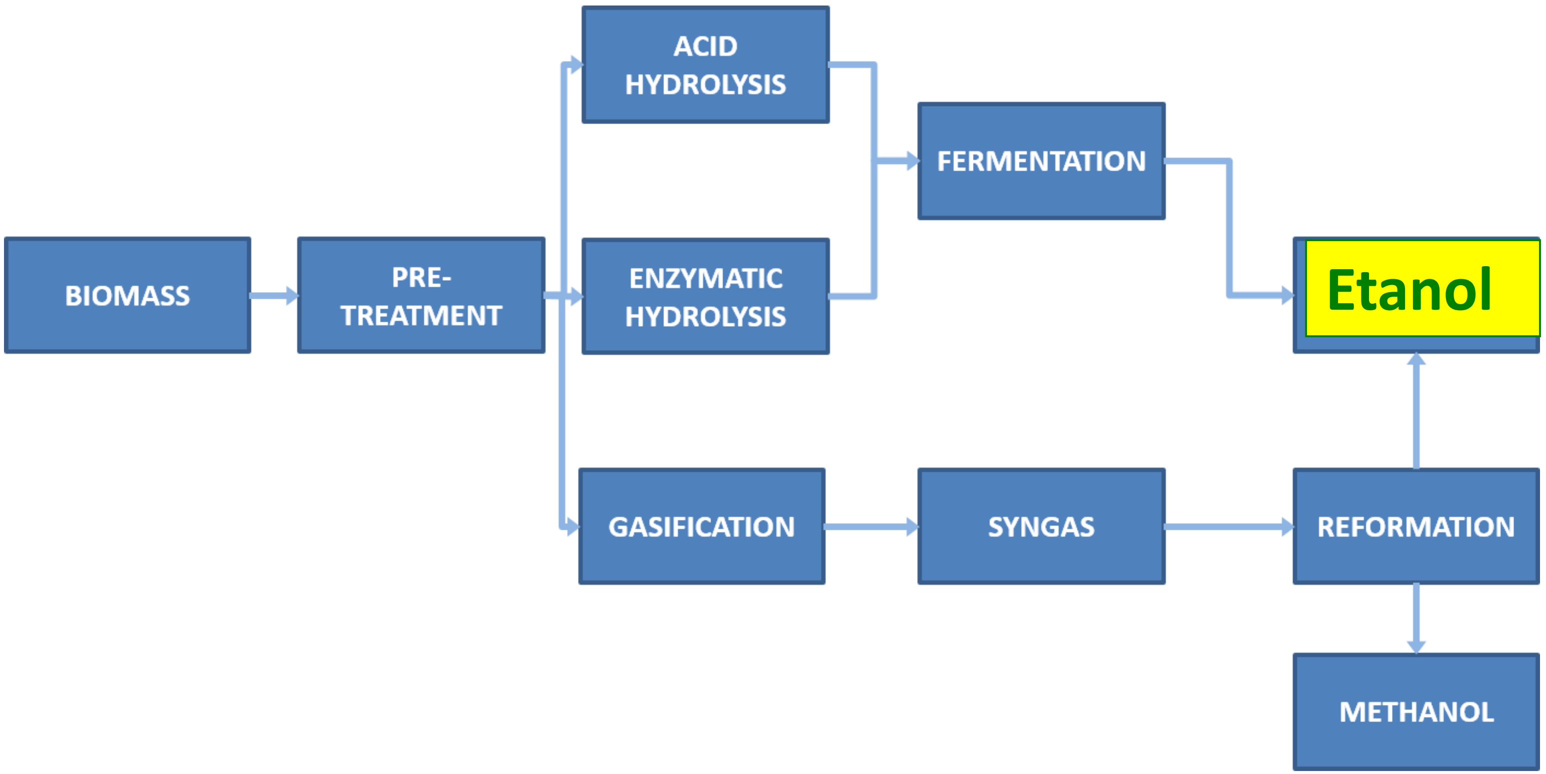
Problemas?

sociais/econômicos
necessidade de áreas de plantio enormes
uso de fertilizantes e pesticidas (muitos baseados no petróleo)



Ex: cinerolone

Advanced biofuels are those that are made from biomass feedstock that does not compete with food.
Such feedstocks include timber (madeira), algae, grasses and agricultural residues.



http://biofuelsassociation.com.au/biofuels/ethanol/how-is-ethanol-made/

Digestão de celulose → *etanol de 2ª. geração*

fonte natural: resíduos vegetais: bagaços, folhas e caules **de plantas**

10 Kg palha de arroz → 2L de etanol (99,5% de pureza)

Pé seco da **cana**

Plantação de eucalipto

Tb: Resíduos de renovação natural de florestas

1. <u>Modo seco</u> → moídos → empapados com H_2O + **ENZIMAS** + NH_3 → fermentação

↓

Destilação do álcool

Milho → *grãos secos ou úmidos*

2. <u>Modo úmido</u> → fracionamento das partes em H_2SO_4 → moídas as polpas → **óleo**

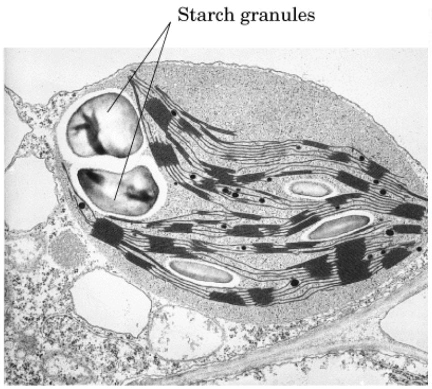
↓ **gluten**

Destilação do **álcool** ← fermentação com levedura ← Amido → <u>**amido seco**</u>

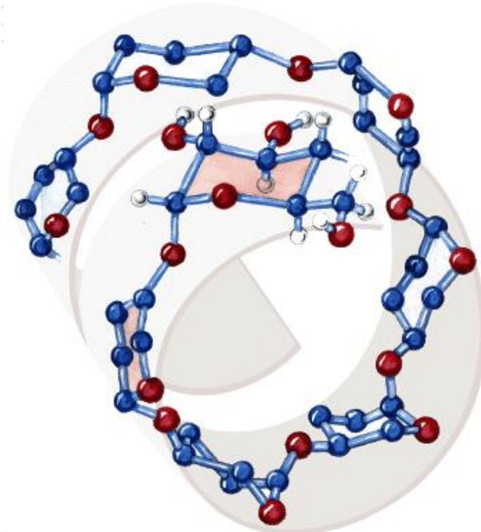
↓

xarope

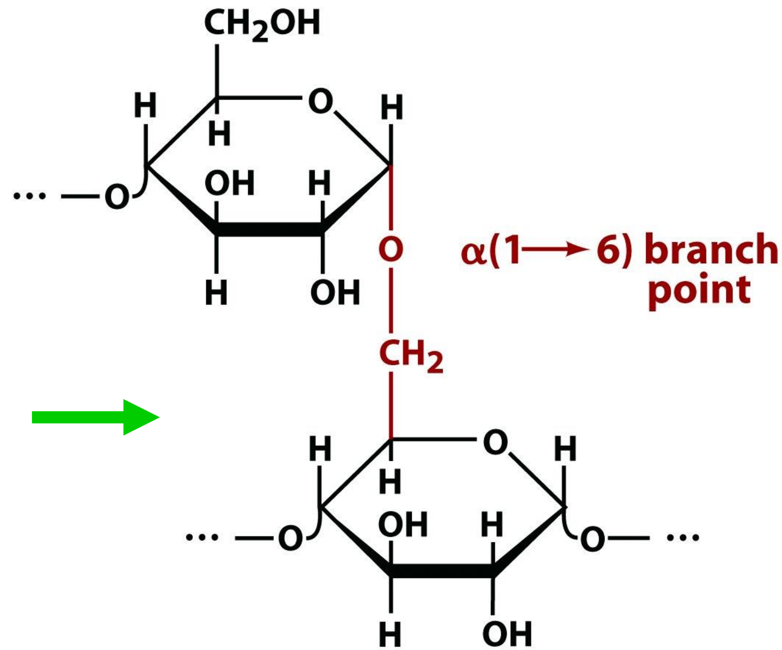
ENZIMAS na digestão do amido



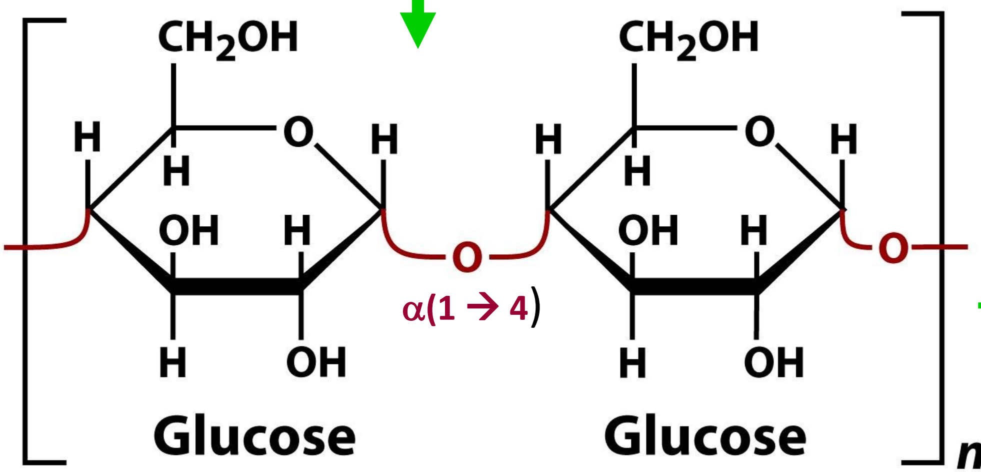
(a)



(b)



Amylopectin



α-Amylose

Altas temperaturas

Glicosidases

D-glicose

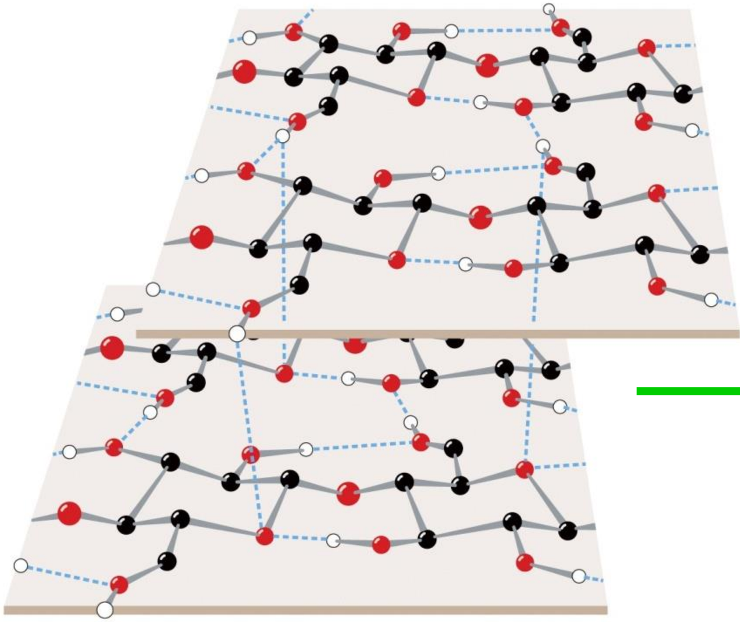
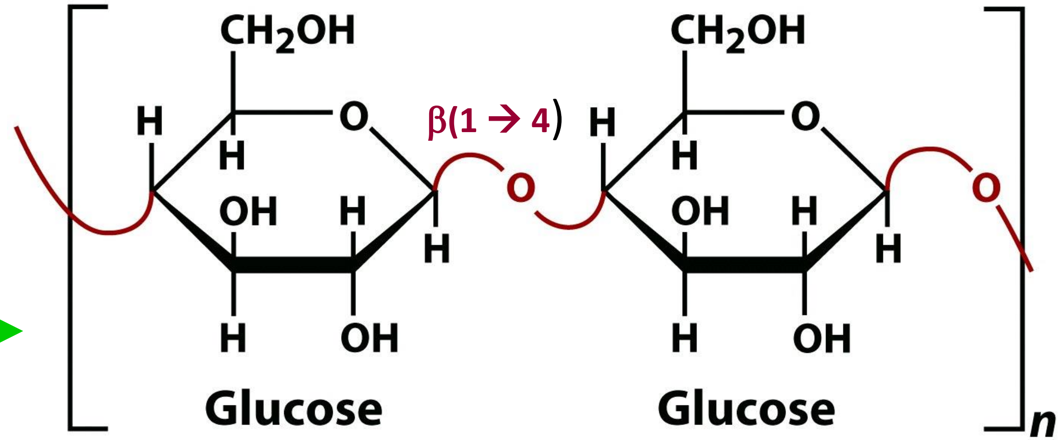


Figure 8-9 Fundamentals of Biochemistry, 2/e

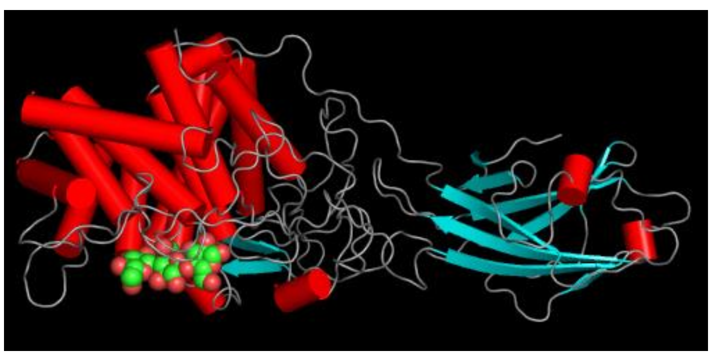


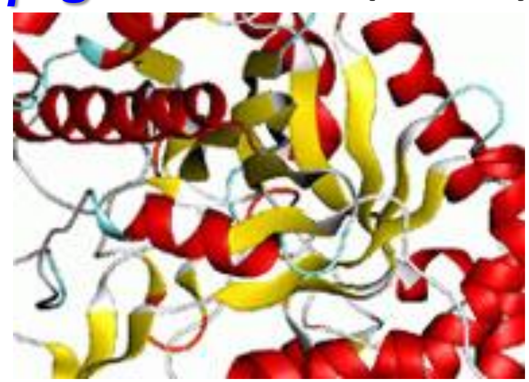
Cellulose

Unnumbered figure pg 217 Fundamentals of Biochemistry, 2/e

a) Hidrólise ácida *(> 70° C)*

Hidrólise enzimática: celulase, celobiase/β-glicosidase (*T amb*)





b) Fermentação usando levedura: glicose → ETANOL

Biodiesel

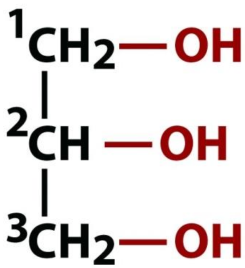
Óleos vegetais: alta viscosidade
combustão incompleta
baixa volatilidade
depósitos em injetores de combustível

Necessidade de modificações → vários tipos de tentativa → Transesterificação/Lipases

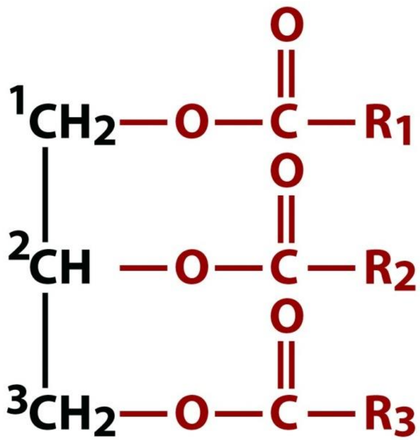
Óleos vegetais transesterificados → características parecidas com as do diesel

Fontes:

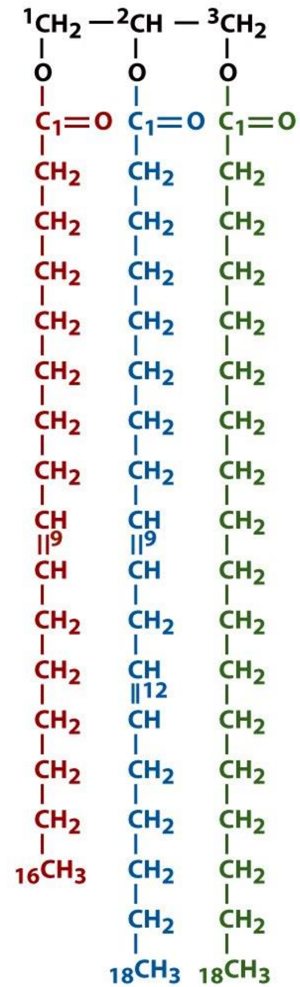
Fundamento: transformação de óleos de origem vegetal e animal (*fontes renováveis*) em ésteres de ácidos graxos de cadeia longa



Glycerol



Triacylglycerol



1-Palmitoleoyl-2-linoleoyl-3-stearoyl-glycerol

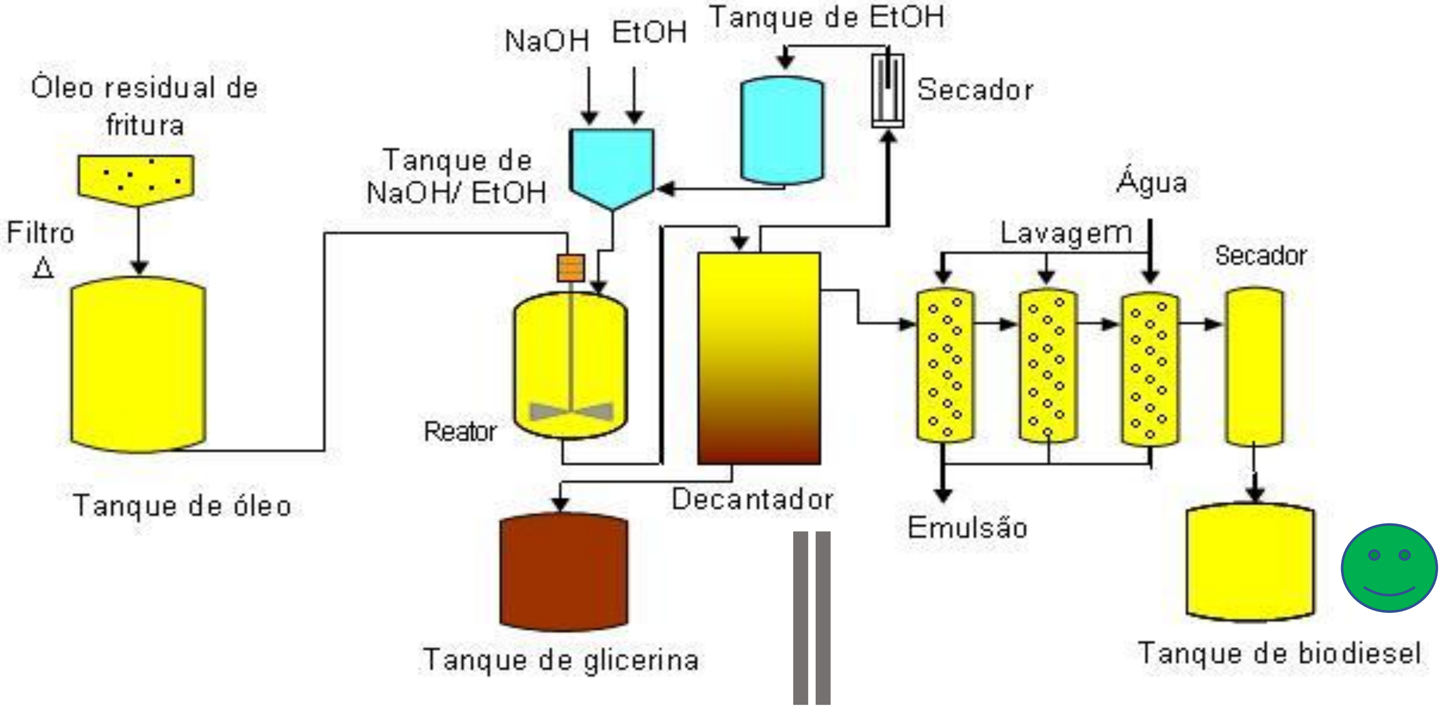
Unnumbered figure pg 236b Fundamentals of Biochemistry, 2/e

R: natureza
tamanhos
variáveis

Condições específicas
de **transesterificação**
em álcool

3 R-COOMe

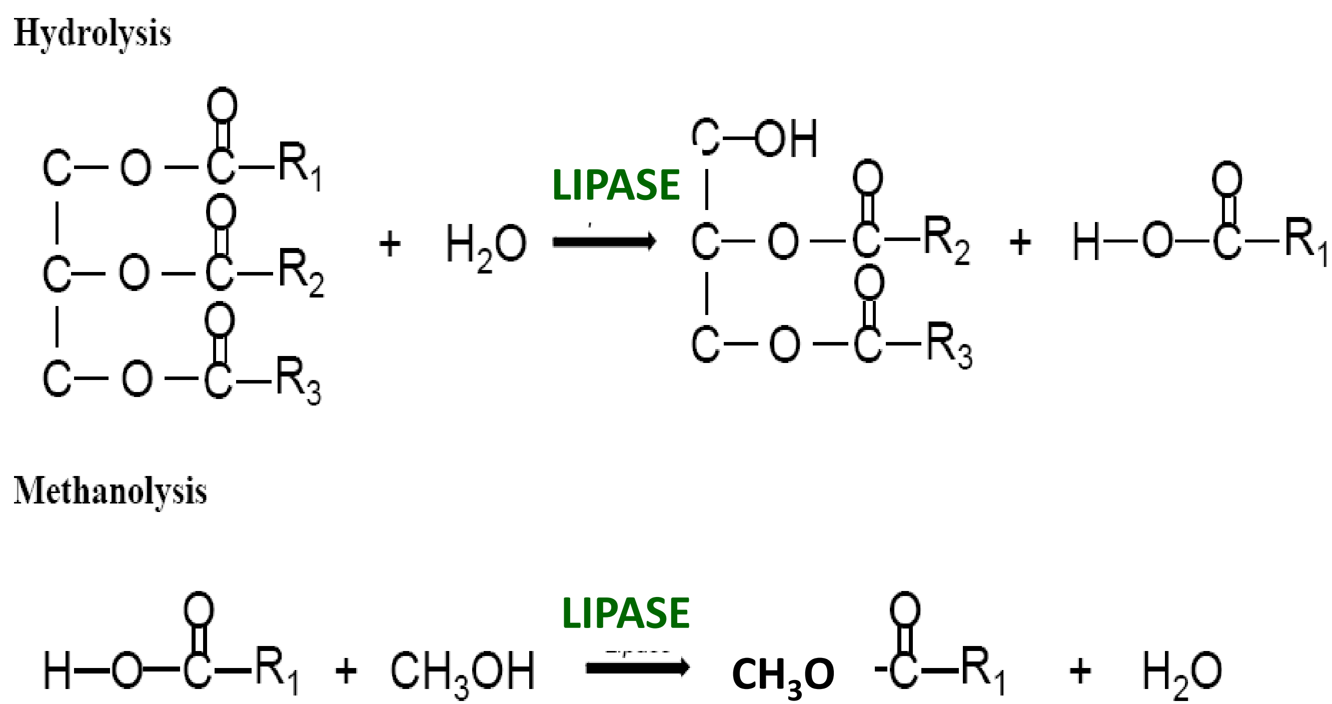
Processo completo?



Separação do
ácido graxo transesterificado
do meio reacional

Transesterificação enzimática? Lipases de fungos

Figure 2. Hydrolysis and methanolysis reactions.

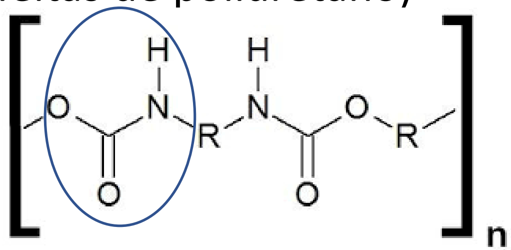


Economia de energia elétrica *(requer pouco ou nenhum aquecimento)*
Minimiza a reação de hidrólise do éster
Requer menos H_2O e produz menos sal
Ainda é mais caro do que a transesterificação química: *lipases são caras!*

Ex. do que já foi feito:

Células de fungo que produzem lipase imobilizadas em BSPs

(**B**iomass **S**upport **P**article**s** feitas de poliuretano)



Process Biochemistry, 39 (11), 2004, 1347-1361

Table 1. Comparison of biodiesel fuel production methods that used different whole-cell biocatalysts

Whole-cell biocatalyst	Oil	Alcohol	Solvent	ME (%)	Time (h)	Temp	Refs
BSPs with *R. oryzae*	Soybean	Methanol	None	80–90%	72	32 °C	[7]
BSPs with *R. oryzae*	Soybean	Methanol	None	90%	48	350 °C	[40]
BSPs with *R. oryzae*	Soybean	Methanol	*t*-butanol	72%	NA	35 °C	[30]
BSPs with *R. oryzae*	Jatropha	Methanol	None	89%	60	30 °C	[41]
BSPs with *R. oryzae*	Rapeseed (refined)	Methanol	*t*-butanol	60%	24	35 °C	[28]
BSPs with *R. oryzae*	Rapeseed (crude)	Methanol	*t*-butanol	60%	24	35 °C	[28]
BSPs with *R. oryzae*	Rapeseed (acidified)	Methanol	*t*-butanol	70%	24	35 °C	[28]
Mycelium of *R. chinensis*	Soybean	Methanol	None	86%	72	NA	[31]
S. cerevisiae (Intracellular ROL)	Soybean	Methanol	None	71%	165	37 °C	[48]
S. cerevisiae (cell surface ROL)	Soybean	Methanol	None	78%	72	37 °C	[47]

All processes are batch reaction with a stepwise addition of 3 mol methanol.

Muito por fazer!!!