

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/371044547>

Biorrefinarias22-Digital

Book · May 2023

CITATIONS
0

READS
35

3 authors, including:



I. P. P. Cansado
Universidade de Évora

49 PUBLICATIONS 538 CITATIONS

SEE PROFILE

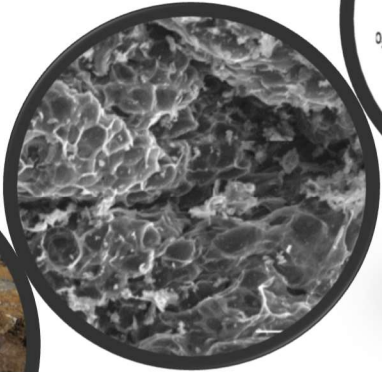
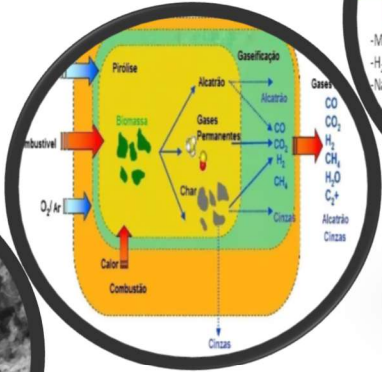
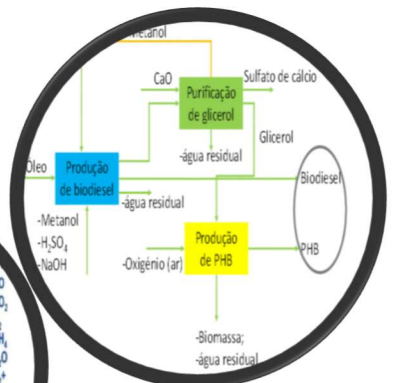


P. A. M. Mourão
Universidade de Évora

60 PUBLICATIONS 759 CITATIONS

SEE PROFILE

Biorrefinarias22





1º Workshop em Biorrefinarias22

20 de maio de 2022

Universidade de Évora

Évora, Portugal

Ficha técnica**Título:** Biorrefinarias22**Autores:** Inês Matos, Isabel Pestana da Paixão Cansado, Maria Bernardo, José Eduardo Castanheiro e Paulo Alexandre Mira Mourão**Edição:** Universidade de Évora**Editores:** José Eduardo Castanheiro, Paulo Alexandre Mira Mourão, Isabel Pestana da Paixão Cansado**Impressão:** Serviço de Reprografia e Publicações da Universidade de Évora

Maio 2022

ISBN DIGITAL: 978-972-778-267-3

Índice

Capítulo	Título	Página
1.	Valorização de biorresíduos numa perspetiva da economia circular.	1-14
2.	Conversão de resíduos da biomassa em materiais adsorventes.	15-22
3.	Processos termoquímicos de conversão de biomassa em energia e outros compostos.	23-30
4.	Biorrefinarias: uma solução para o futuro?	31-38

CAPÍTULO 1

Valorização de biorresíduos numa perspetiva da economia circular

I.P.P. Cansado^{1,2,*}, P.A.M. Mourão¹, J. E. Castanheiro¹

¹MED, Instituto de Investigação e Formação Avançada, Departamento de Química, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho nº59, 7000-671 Évora – Portugal

²LAQV.Requimte- Laboratório Associado para a Química Verde
Email: ippc@uevora.pt

1. Introdução

A qualidade de vida a que a nossa sociedade se habituou, assenta num consumismo excessivo que culmina com uma produção exagerada de resíduos. Os desperdícios, que há uns anos atrás eram identificados como resíduos e por isso eram enviados para as lixeiras ou aterros sem qualquer tipo de retorno económico, hoje em dia são identificados como sub produtos e reconhecidos como possíveis matérias primas para utilização em novos processos.

Segundo o Decreto – Lei nº 73/2011 de 17 de Junho, que apresenta a legislação fundamental no âmbito da gestão de resíduos, transpõe a Diretiva nº 2008/98/CE, de 19 de novembro, e altera o Decreto – Lei nº 178/2006, a definição de resíduos é a seguinte “quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer” [1].

Os resíduos podem ser classificados com base na sua origem, forma e estado físico, propriedades físico-químicas, entre outros. Quanto à sua proveniência, os mesmos podem ser agrupados em resíduos hospitalares, domésticos, industriais, construção e demolição, eletrónicos, agrícolas e urbanos. Todos os resíduos, quer sejam biorresíduos ou resíduos inorgânicos, devem ser descartados adequadamente, por forma a contribuir para uma redução de problemas de saúde, da produção de gases com efeito de estufa, do aumento da qualidade dos solos, dos cursos hidricos e do meio ambiente de uma maneira geral. O Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro apresenta as políticas referentes à gestão de resíduos, sendo que as mesmas têm evoluído no sentido da gestão sustentável dos mesmos, tendo como objetivos fundamentais “preservar e melhorar a qualidade do

ambiente, proteger a saúde humana, assegurar uma utilização prudente, eficiente e racional dos recursos naturais, reduzir a pressão sobre a capacidade regenerativa dos ecossistemas, promover os princípios da economia circular, reforçar a utilização da energia renovável, aumentar a eficiência energética, reduzir a dependência de recursos importados, proporcionar novas oportunidades económicas e contribuir para a competitividade a longo prazo” [2].

2. Economia circular nos resíduos sólidos urbanos

A evolução da nossa sociedade está cada vez mais dependente de uma mudança no paradigma do estilo de vida. É necessário assumir desde já a necessidade de um consumo sereno, onde o conhecimento do ciclo de vida dos produtos levará a escolhas assertivas e permitirá uma redução das emissões de gases com efeito de estufa, a redução da extração de matérias primas, a redução de desperdícios e a manutenção do nosso planeta tal como o conhecemos. Uma forma de atenuar este problema passa por uma mudança de consciências e hábitos. É necessário opor-se a uma economia linear, assente no consumismo imediato e descartável e apoiar os princípios de uma economia circular, assente num conceito que apadrinha a redução, reutilização, recuperação, restauração, renovação e reciclagem de materiais e energia.

Torna-se inadiável promover as abordagens circulares que priorizam os produtos reutilizáveis, e produzidos a partir de matérias primas preferencialmente recicladas, e aos sistemas de reutilização sustentáveis e não tóxicos em vez dos produtos de utilização única, tendo como enfoque a redução dos resíduos gerados [2].

A 30 de maio de 2018 foi aprovada a Diretiva (UE) 2018/851 do Parlamento Europeu que altera a Diretiva 2008/98/CE relativa aos resíduos e que introduziu a obrigatoriedade de implementação a nível Europeu de redes de recolha seletiva de biorresíduos ou de proceder à separação e reciclagem na origem dos mesmos. A diretiva introduziu também uma meta em relação à redução das quantidades de resíduos que podem ser colocados nos aterros, com a especificidade de que a partir de 2030, os aterros não poderão aceitar quaisquer resíduos que possam ser reciclados ou valorizados por outras vias. No seguimento desta diretiva foram definidas metas em relação às percentagens de reciclagem que se pretendem alcançar gradualmente nos próximos anos, ou sejam 55% em 2025, 60% em 2030 e 65% em 2035 [3].

Os 5R's são frequentemente associados aos resíduos de plástico, papel e vidro, que após um processo de recolha selectiva, já vastamente implementado, são enviados para reciclagem. Mas há uma diversidade de outros resíduos (orgânicos), menos explorada, que também pode ser valorizada através de um processo de triagem e reciclagem. Mundialmente são produzidos cerca de 1,4 biliões de toneladas de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) por ano, o que corresponde a uma média de 1,2 kg per capita, por dia, cujo exemplo é ilustrado na figura 1, sendo que uma grande percentagem destes RSU ainda é direccionada para o contentor dos indiferenciados.



Figura 1. Imagem de resíduos domésticos, foto dos autores.

Estes dados são ainda mais preocupantes, quando o Banco Mundial e a Organização das Nações Unidas preveem um acréscimo dos resíduos sólidos urbanos, na ordem dos 350%, até 2050 [4]. Em Portugal, em 2020 foram produzidos cerca de 5,3 milhões de toneladas de resíduos urbanos (RU), com composição típica de 36,9% de biorresíduos, 11,42% plástico, 10,06% papel e cartão, 8,48% têxteis e sanitários, 7,23% vidro, 4,22% resíduos volumosos, 3,94% compósitos, 3,78% têxteis, 1,96% metais, 1,39% resíduos verdes (recolhidos de forma selectiva), 0,75 madeira, 0,06% resíduos perigosos e 2,47% outros resíduos. Destes resíduos uma percentagem de 64,2% foi enviada directamente para aterro em 2020, como ilustrado na figura 2.

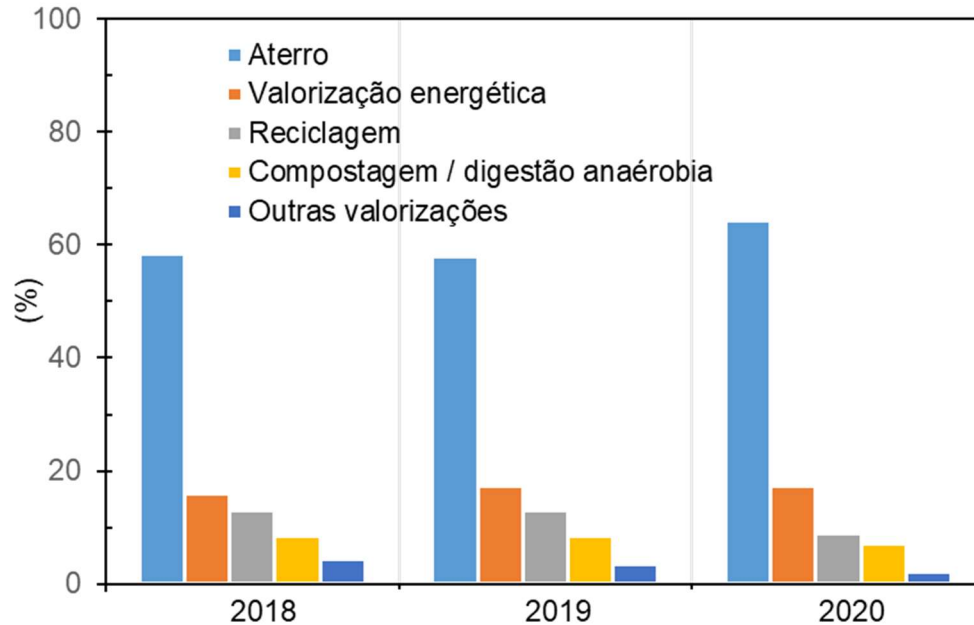


Figura 2. Destino dos resíduos urbanos produzidos em Portugal, adaptado de APA, 2021 [4].

Para que as metas de reciclagem sejam alcançadas é necessário que as estratégias definidas sejam exequíveis, pois só assim será possível alcançar uma redução da quantidade de resíduos produzidos através da reintrodução nos vários processos produtivos de matérias primas secundárias que possam substituir as matérias-primas extrativas. Esta circularidade das matérias primas levará em última análise a uma redução da aquisição de matérias primas primárias a outros países.

3. Resíduos orgânicos e inorgânicos

Os resíduos orgânicos são biodegradáveis, ou seja em condições controladas são facilmente decompostos por outros organismos vivos. Nesta categoria incluem-se os restos provenientes das atividades agrícolas, agro-pecuárias e processamento de alimentos, folhas, restos de comida, enfim todos os restos de plantas ou animais mortos. Nesta categoria também estão incluídos os biorresíduos industriais, entre os quais são identificados alguns desperdícios como: têxteis, açúcares, papel, óleo de palma, cortiça, restos do processamento de alimentos, da padaria, laticínios, curtumes, silvicultores e

transformação de madeira. Na realidade, a maioria das indústrias que produzem biorresíduos estão ligadas ao sector agrícola.

Por seu lado, os resíduos inorgânicos provém de extração de matérias primas não renováveis. Os resíduos inorgânicos apresentam tempos de degradação muito longos e nesta categoria incluem-se os copos e pratos descartáveis, garrafas de água e sumos, garrafas de vidros, e as latas de alumínio e toda uma diversidade de itens em plástico ou vidro de uso diário.

3.1. Classificação dos resíduos em função da sua proveniência

3.1.1. Resíduos biodegradáveis de origem doméstica, urbana, agrícola e industrial

Com base no Decreto Lei nº 73/2011, de 7 de Junho, revisto no decreto Lei nº 102-D/2020, de 10 de dezembro, os biorresíduos são “os resíduos biodegradáveis de espaços verdes, nomeadamente os de jardins, parques, campos desportivos, bem como os resíduos biodegradáveis alimentares e de cozinha das habitações, das unidades de fornecimento de refeições e de retalho e os resíduos similares das unidades de transformação de alimentos” [1, 2]. Na Europa, os vários resíduos estão catalogados no Catálogo Europeu de Resíduos, publicado em 2014 [3].

Os biorresíduos quando lançados em corpos hídricos podem proporcionar uma diminuição da concentração de oxigênio dissolvido nesse meio, provocando a morte dos animais que aí vivem, o que é acompanhado da libertação de odores desagradáveis. Na ausência de oxigênio estes resíduos sofrem um processo de degradação anaeróbia e são transformados em metano, que é um gás que contribui para o efeito de estufa.

3.1.2. Resíduos hospitalares, médicos e biomédicos

Nesta classe (s) incluem-se sólidos, líquidos e outros resíduos provenientes da prestação de qualquer procedimento médico ou de tratamento. Estes resíduos são produzidos principalmente nos postos de saúde, laboratórios, lares, dentistas, veterinários e em todas as instalações onde são prestados cuidados de saúde. Estes resíduos podem apresentar um caráter infeccioso ou perigoso e por isso não podem ser colocados nos aterros sanitários junto com o lixo comum. A sua manipulação requer cuidados especiais com vista à proteção do público em geral e dos profissionais de saúde. Os resíduos identificados como

infeciosos são incinerados, enquanto que os utensílios utilizados na prestação de cuidados médicos são reutilizados após serem submetidos a um processo de esterilização.

3.1.3. Resíduos Químicos

São desperdícios provenientes do uso recorrente nos vários laboratórios e nas fábricas de produtos químicos nas mais variadas atividades. O descarte destes resíduos obriga a um processo de separação, identificação e armazenamento em local apropriado. Estes resíduos são à posteriori eliminados por empresas especializadas neste tipo de descarte.

3.1.4. Resíduos de lixo eletrónico

Toda a sucata eletrónica proveniente das nossas casas ou de qualquer edifício, contém contaminantes como chumbo, cádmio e diferentes peças metálicas. O seu descarte obriga a um processo de separação dos metais presentes nos vários componentes, por forma a permitir a reciclagem seletiva dos mesmos.

3.1.5. Resíduos de negócios e construção

Nos resíduos de negócios e construção estão incluídos todos os resíduos provenientes das atividades comerciais e industriais, onde se podem incluir os resíduos da construção. Estes resíduos devem ser recolhidos através de acordos prévios estabelecidos entre as empresas e as entidades municipais que promovem a respectiva recolha, tratamento e disposição.

3.1.6. Resíduos domésticos volumosos

São resíduos com dimensões relativamente grandes (volumosos) e que por isso não são recolhidos com os restantes resíduos sólidos urbanos (RSU). Nesta classe de resíduos incluem-se os móveis (sofás, cadeirões, mesas, armários), equipamentos de grande porte (arcas congeladoras, fogões, etc.) e ainda peças de mobiliário de casa de banho ou cozinha (banheiras, sanitas, lava louça). A recolha destes resíduos deve ser agendada com as entidades municipais que promovem a respectiva recolha, tratamento e disposição.

4. Biorresíduos a situação atual

Os biorresíduos podem ser provenientes dos resíduos urbanos biodegradáveis, dos resíduos orgânicos agrícolas e das explorações agropecuárias e de industriais. Os resíduos verdes são todos os resíduos biodegradáveis resultantes da manutenção de jardins, parques e campos desportivos, da agricultura e floresta, como ilustrado na figura 3. Apesar de representarem uma parcela importante dos resíduos biodegradáveis, ainda não existe um levantamento exaustivo sobre o tipo, as quantidades e o seu local de produção, o que dificulta a recolha seletiva e respectiva valorização.



Figura 3. Subprodutos provenientes da poda das árvores e das limpezas dos jardins urbanos, foto dos autores.

Os resíduos domésticos orgânicos são maioritariamente colocados nos indiferenciados, com os restantes resíduos, o que acarreta vários problemas. Na realidade, a mistura de resíduos orgânicos com o papel e cartão, presentes nos indiferenciados, impossibilita a reciclagem devido à contaminação. Se os biorresíduos domésticos forem recolhidos de forma seletiva e posteriormente enviados para uma das diferentes formas de valorização, os benefícios serão múltiplos. O tempo de vida dos aterros sanitários será prolongado, os resíduos orgânicos, mas também os inorgânicos (que são colocados nos indiferenciados) poderão ser valorizados contribuindo para um ganho económico mas também ambiental.

De acordo com a avaliação da Agência Europeia do Ambiente, os biorresíduos constituem a maior componente (34%) de todos os resíduos urbanos da Europa e cerca de 60% desses

resíduos provem de resíduos de alimentos. Cada cidadão produz anualmente uma média de 173 Kg de resíduos provenientes da alimentação, o que corresponde a um quinto de todos os alimentos produzidos [5]. Portugal ainda tem um grande percurso pela frente. Em 2018, a quantidade de biorresíduos produzida foi de cerca de 1,8 milhões de toneladas, sendo que este montante equivale a 36,4% da totalidade dos resíduos produzidos, e apenas 5% dos mesmos foram recolhidos de forma seletiva [6].

5. Valorização de biorresíduos

Os biorresíduos, quando depositados em aterro decompõem facilmente sob a ação dos microrganismos, representando assim vários problemas para a saúde humana, solos, cursos hídricos e para o ambiente. Durante o processo de decomposição dos biorresíduos ocorre a produção de metano, que é um gás de efeito estufa várias vezes mais destrutivo da camada de ozono do que o dióxido de carbono. Durante a decomposição em aterro formam-se também uma quantidade significativa de lixiviados, que requerem um tratamento adequado antes de serem descartados nos corpos hídricos.

Existem diferentes métodos de valorização / reciclagem de lixos orgânicos, cada um dos quais pode ser indicado em função do grupo de resíduos e do produto final pretendido.

As diferentes formas de valorização dos biorresíduos incluem a extração de compostos fenólicos, óleos, ou biomoléculas, polissacarídeos e compostos aromáticos para utilização em diferentes indústrias [7]. Os biorresíduos, principalmente os provenientes das explorações agrícolas, podem ser usados diretamente na alimentação dos animais, podendo ser conservados após um processo de desidratação. Por seu lado, os subprodutos da agroindústria, podem ser incorporados nas rações para alimentação animal. A parte dos biorresíduos que contém uma maior percentagem de água pode ser colocada diretamente nos solos ou pode ser submetida a um processo de compostagem para produção de fertilizantes e corretivos orgânicos.

Devido aos impactos negativos decorrentes da deposição em aterro e incineração, dos diferentes resíduos, mas com destaque para os biorresíduos, a digestão anaeróbia tornou-se uma forma viável de produção de biocombustíveis (Biogás) ou seja uma fonte de produção de energia renovável. A valorização energética dos biorresíduos ou biomassa passa pela queima direta para produção de energia; gaseificação que consiste na

transformação de resíduos sólidos (biomassa) em gases, através de reações termoquímicas que envolvem a presença de vapor quente e ar ou oxigênio em quantidades inferiores ao mínimo necessário para que ocorra a combustão; pirólise que consiste na queima parcial dos resíduos na ausência quase total de oxigênio; transesterificação que transforma os resíduos de óleos vegetais usados num produto intermediário, designado por biodiesel. A digestão anaeróbica consiste num sistema que digere os resíduos orgânicos, sendo um processo 100% natural, realizado por microrganismos, que gera um biocombustível, composto basicamente por dois gases de efeito estufa, o metano e o dióxido de carbono uma fonte de energia renovável designada por biogás e um resíduo líquido rico em minerais, que pode ser utilizado como biofertilizante [8-10]. Os açúcares presentes na biomassa podem ser convertidos em álcoois, através de um processo de fermentação que ocorre na presença de leveduras [11]. Os biorresíduos têm uma grande percentagem de carbono, o que possibilita que sejam valorizados através da sua conversão em biochar [12] ou materiais adsorventes como os carvões ativados [13, 14].

6. Compostagem dos biorresíduos

A degradação biológica da matéria orgânica é um processo que ocorre naturalmente no meio ambiente, envolvendo a decomposição da vegetação morta, dejetos de animais e animais mortos. Como os biorresíduos são ricos em substâncias energéticas e nutritivas permitem assim o desenvolvimento de microrganismos, que na presença do oxigênio, promovem a sua decomposição. O composto resultante é rico em nutrientes e minerais, servindo como um adubo natural e favorecendo o crescimento das plantas. Mesmo que toda a matéria orgânica possa ser compostada, alguns materiais como lascas de madeira e papel demoram mais tempo para serem degradados pelos microrganismos do que alimentos e resíduos agrícolas, que contêm uma grande quantidade de água na sua composição. No entanto durante o processo de compostagem são adicionadas algumas aparas para promover o processo de aeração. A figura 2 apresenta alguns exemplos de biorresíduos de diferentes proveniências que podem ser valorizados através de um processo de compostagem.

Resíduos orgânicos compostáveis

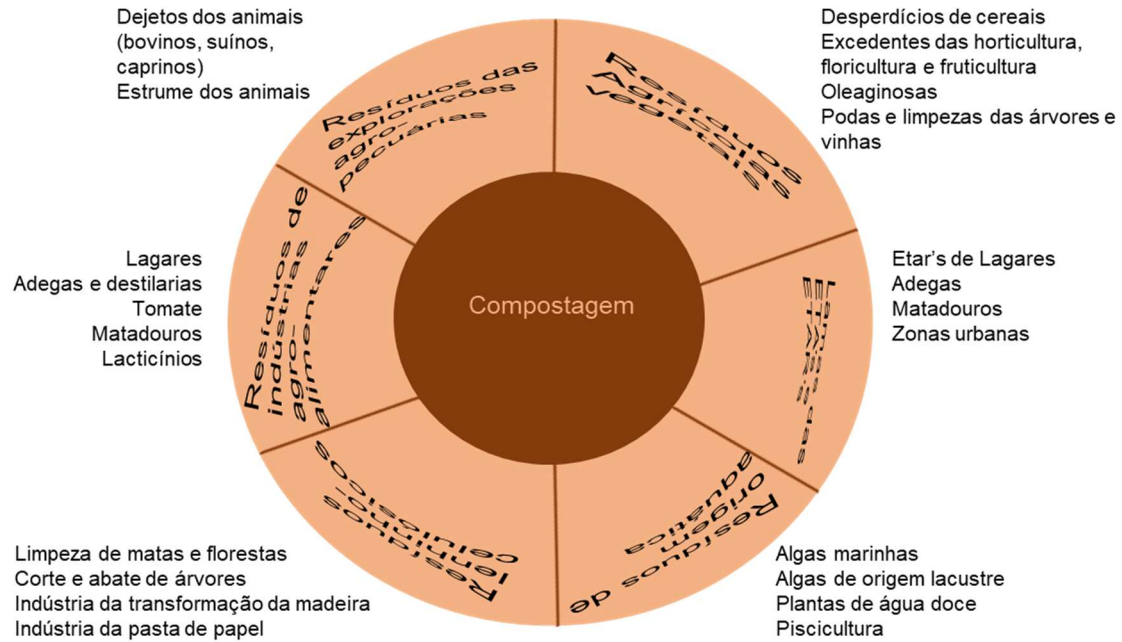


Figura 4. Resíduos sólidos com potencial de utilização em compostagem.

O processo de compostagem divide-se essencialmente em três fases [9]:

1ª fase – com uma duração de cerca de 15 dias, durante a qual os fungos e bactérias decompõem o lixo orgânico, a uma temperatura próxima da temperatura ambiente, esta fase é designada de mesófilica.

2ª fase – com uma duração de aproximadamente 40 dias, durante a qual há um aumento da atividade dos fungos e bactérias que decompõem o lixo orgânico, a uma temperatura que varia entre os 65 e 70°C, esta fase é designada de termofílica.

3ª fase – com uma duração de aproximadamente 30 dias, durante este período ocorre um abaixamento da temperatura e da atividade microbiana, levando à maturação do composto [9]. Após este período, o composto encontra-se num estado de maturação que lhe permite a sua utilização como fertilizante nos solos agrícolas.

A compostagem pode ser realizada a nível doméstico, com recurso a pequenos compostores ou através da construção de pilhas de compostagem, como ilustrado na figura 5.



Figura 5. Imagem de uma pilha preparada para o processo de compostagem de biorresíduos, resíduos verdes (foto cedida gentilmente por Gilda Matos, Gesamb).

A compostagem permite a redução dos resíduos a colocar nos indiferenciados e permite a obtenção de um composto de elevada qualidade que pode substituir os fertilizantes comerciais. Alguns municípios já implementaram um sistema de compostagem com o objetivo de diminuir os custos com a deposição dos resíduos urbanos em aterro. As unidades de gestão e recolha de RSU permitem-se a instalação de unidades de compostagem em grande escala, suportados por unidades de compostagem industrial. O composto obtido é de elevada qualidade devido a um controlo apertado dos vários parâmetros determinantes do processo de compostagem, tais como: arejamento, humidade, temperatura, libertação de odores, granulometria, nutrientes, razão C/N, pH, metais pesados, consumo de O_2 e produção de CO_2 .

7. Conclusão

A bioeconomia circular permite uma melhor utilização dos recursos orgânicos da forma mais produtiva e económica e “Amiga do Ambiente”. Várias técnicas avançadas e as suas combinações foram relatadas para valorizar o desperdício alimentar para bens de alto valor económico. As metas previstas para a valorização dos biorresíduos, com destaques para os de origem doméstica, só serão atingidas se houver um investimento na separação nos pontos de produção. Deste ponto de vista, a legislação europeia que é posteriormente transposta para Portugal obriga à implementação de formas inovadoras de triagem, separação, transporte e valorização dos biorresíduos dando destaque à valorização dos biorresíduos de origem doméstica.

A valorização destes resíduos permite a sua conversão num composto orgânico, de elevada qualidade para uso agrícola, ou na produção de biogás /biodiesel que poderá ser utilizado como combustível para veículos a gás ou para produção de energia elétrica. Os biorresíduos, assim como os subprodutos provenientes da digestão anaeróbia, podem ser usados como fertilizantes ou valorizados através da sua transformação em materiais adsorventes, como por exemplo os biochar e os carvões ativados, cuja demanda no mercado está em crescente.

Referências

- [1] Decreto Lei nº 73/2011, de 7 de junho, [DL n.º 73/2011, de 17 de Junho \(pgdlisboa.pt\)](#), acedido em 17 de maio de 2022.
- [2] Decreto-Lei nº 102-D/2020, de 10 de dezembro, [doc.pdf \(parlamento.pt\)](#), acedido em 17 de maio de 2022.
- [3] [2020-orientacoes-biorresiduos-v1.pdf \(nomia.pt\)](#), [2020-orientacoes-biorresiduos-v1.pdf \(nomia.pt\)](#)
- [4] Jornal Oficial da União Europeia, decisão da Comissão de 18 de dezembro de 2014. (2014/955/UE). [2014/955/UE: Decisão da Comissão, de 18 de dezembro de 2014, que altera a Decisão 2000/532/CE relativa à lista de resíduos em conformidade com a Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho Texto relevante para efeitos do EEE - Publications Office of the EU \(europa.eu\)](#)

[5] O ambiente na Europa: Estado e perspectivas 2020 Sumário executivo — Agência Europeia do Ambiente, [Agência Europeia do Ambiente](#) acessado em 20 de maio de 2022.

[6] Estratégia dos Biorresíduos | Agência Portuguesa do Ambiente ([apambiente.pt](#)), Biorresíduos | [Agência Portuguesa do Ambiente \(apambiente.pt\)](#), acessado em 17 de maio de 2022.

[7] Fritsch, C., Staebler, A., Happel, A., Márquez, M.A.C., Abadias, I.A.M., Gallur, M., Cigognini, I.M., Montanari, A., López, M.J., Brunton, F.S.N., Luengo, E., Sisti, L., Ferri, M., Belotti, G. **2017**. Processing, Valorization and Application of Bio-Waste Derived Compounds from Potato, Tomato, Olive and Cereals: A Review. *Sustainability*, 9 (8), 1492. <https://doi.org/10.3390/su9081492>

[8] Yaashikaa, P.R., Kumar, P.S., Saravanan, A., Varjani, S., Ramamurthy, R. **2020**. Bioconversion of municipal solid waste into bio-based products: A review on valorisation and sustainable approach for circular bioeconomy. *Sci Total Environ*. 15 (748), 141312. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141312

[9] Sharma, P., Gaur, V.K., Sirohi, R., Varjani, S., Kim, S.H., Wong, J.W.C. **2021**. Sustainable processing of food waste for production of bio-based products for circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, 325, 124684. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124684>

[10] Ravindran, B., Karmegam, N., Yuvaraj, A., Thangaraj, R., Chang, S.W., Zhang, Z., Awasthi, M.K. **2021**. Cleaner production of agriculturally valuable benignant materials from industry generated bio-wastes: A review. *Bioresour Technol*. 320, 124281. doi: 10.1016/j.biortech.2020.124281.

[11] Li, Y., Xu, Y., Xue, Y., Yang, S., Cheng, Y., Zhu, W. **2022**. Ethanol production from lignocellulosic biomass by co-fermentation with *Pecoramyces* sp. F1 and *Zymomonas mobilis* ATCC 31821 in an integrated process, *Biomass and Bioenergy*, 161, 106454. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106454>.

[12] Amalina, F., Razak, A.S.A., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M. **2022**. A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. *Cleaner Materials*, 3, 100045. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100045

[13] Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Zanariah Ngah, C.W., **2015**. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>

[14] Cansado, I.P.P., Belo, C.R., Mourão, P.A.M. **2017**. Valorisation of *Tectona Grandis* tree sawdust through the production of high activated carbon for environment applications. *Bioresour Technol.*, 249, 328-333. doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.033.

CAPÍTULO 2

Biorrefinarias - conversão de resíduos da biomassa em materiais adsorventes

P.A.M. Mourão^{1*}, J.E. Castanheiro¹, I.P.P. Cansado^{1,2}

¹MED, D.Q.B., ECT, Universidade de Évora, Portugal

²LAQV-REQUIMTE, D.Q.B., ECT, Universidade de Évora, Portugal

Email: pamm@uevora.pt

1. Introdução

A biomassa por definição é toda a matéria orgânica, quer seja de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada como fonte de energia [1]. No entanto, cada vez mais, a biomassa é vista como uma fonte de oportunidades para outros fins, que vão muito para lá da sua conversão em energia e, muito em particular, cada vez mais os subprodutos deste processo despertam o interesse do sector académico, tecnológico e industrial, pelo seu potencial.

É neste domínio que a conversão de resíduos de biomassa, em particular de origem vegetal, em adsorventes ganha relevo. Nesta classe de resíduos podemos incluir todos os desperdícios de biomassa destinados à transformação em biorrefinarias, assim como os que são gerados ao longo do processo de biorrefinação, como ilustrado na figura 1.

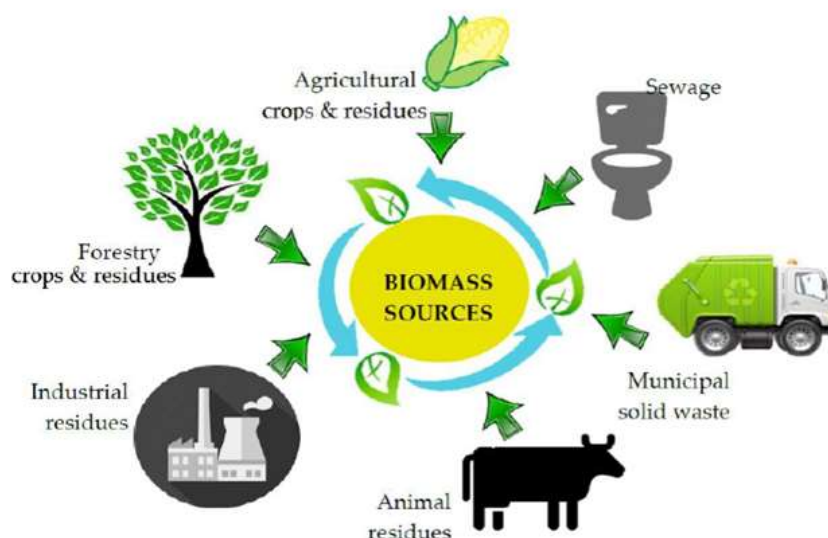


Figura 1. Diferentes tipos de matéria-prima de biomassa (adaptado da referência [2]).

Existe assim um conjunto de materiais, ricos em celulose, hemicelulose e lenhina, e, em cuja composição predomina o carbono, que se mostram propícios à sua transformação em adsorventes.

Por definição, os adsorventes são todos os materiais que podem ser utilizados em adsorção. Durante este processo ocorre um aumento da concentração de uma substância dissolvida, em resultado de interações de superfície, na interface entre uma fase condensada e uma fase líquida ou fase gasosa [3]. Entre os adsorventes mais comuns neste processo, associados aos subprodutos das refinarias, surgem o biochar e o carvão ativado.

Os materiais adsorventes são caracterizados por apresentarem na sua generalidade uma estrutura porosa bem desenvolvida, cujo exemplo se apresenta na figura 2.

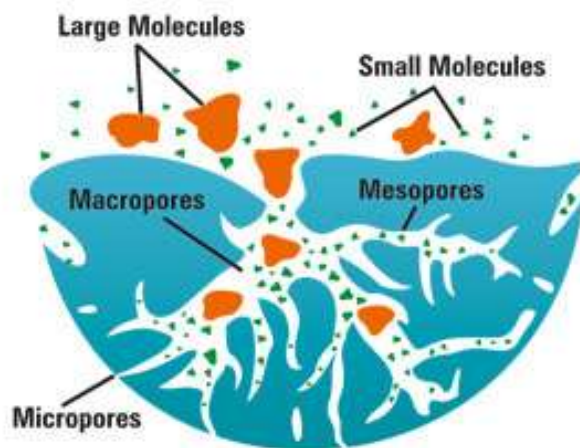


Figura 2. Estrutura geral de um adsorvente (adaptado da referência [4]).

2. Conversão de subprodutos em materiais adsorventes

Existem vários processos térmicos, por vezes associados a processos químicos, que permitem a conversão destes subprodutos em adsorventes. De forma muito resumida, os desperdícios de biomassa são submetidos a um condicionamento térmico, sob atmosfera controlada. Quando se pretende um adsorvente mais desenvolvido, entende-se aqui um adsorvente com uma maior porosidade ou uma química de superfície mais rica em certos grupos funcionais, adicionam-se alguns agentes químicos específicos (ex. ácidos, básicos, metais).

A produção destes adsorventes envolve, frequentemente, processos multietapa e que ocorrem em equipamentos que permitem: i) o condicionamento térmico, em condições controladas de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência a temperatura fixa; ii) uma atmosfera controlada em termos de composição (ex. atmosfera inerte, oxidante ou redutora); iii) adição de agentes químicos específicos que vão desencadear os processos de ativação. Os equipamentos mais comuns são as autoclaves e os fornos, ou ambos com configurações diversas.

2.1. Carbonização

A carbonização pode ser classificada como o processo mais simples para a conversão de biomassa em adsorventes. Durante este processo, ocorre normalmente um condicionamento térmico a mais reduzida temperatura, no caso do biochar, sem a necessidade de adição de agentes químicos, também no caso do carbonizado, embora para este último a temperatura máxima possa ser superior, como ilustrado na figura 3. Em termos de equipamentos, normalmente, o biochar é preparado em autoclave e o carbonizado em forno. A grande vantagem deste processo assenta nos seus elevados rendimentos, podendo alcançar valores na ordem dos 80% e de 50% para o biochar e carbonizado, respetivamente [5, 6]. A sua principal fragilidade resulta da obtenção de materiais com estrutura porosa muito pobre, em particular, um volume poroso muito reduzido e uma área superficial muito pequena. A área superficial é, normalmente, uma área externa, e de apenas alguns m^2/grama de adsorvente.

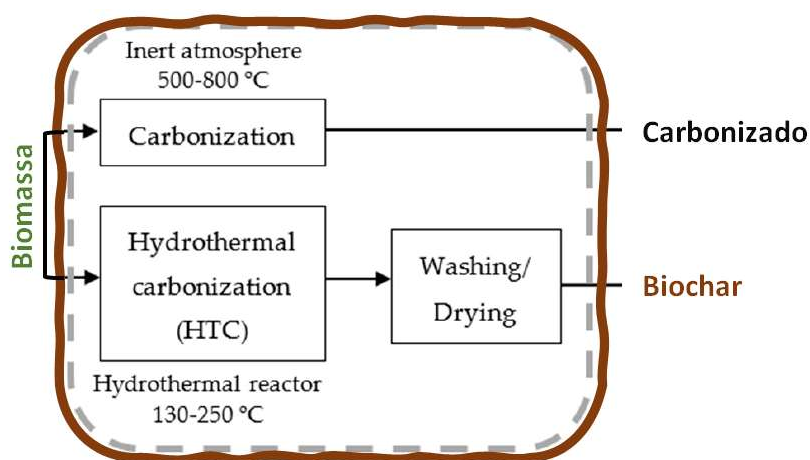


Figura 3. Esquema geral do processo de carbonização (adaptado da referência [2]).

2.2. Ativação Física

Os processos de ativação são utilizados para desenvolver e melhorar a estrutura porosa e a química de superfície dos adsorventes. Por esta via há normalmente um aumento do volume poroso, através da criação de porosidade de igual ou diferente tamanho de poro (micro, meso e/ou macroporosidade), e o enriquecimento em grupos superficiais específicos, determinados pelo agente ativante utilizado (ex. CO_2) e pela natureza do desperdício biomássico. O material produzido após gaseificação com o agente ativante escolhido, pode ser utilizado, frequentemente, sem qualquer etapa adicional (ex. lavagem), como ilustrado na figura 4. Entre as desvantagens mais significativas desta ativação temos os valores de rendimento reduzidos, na ordem dos 25%.

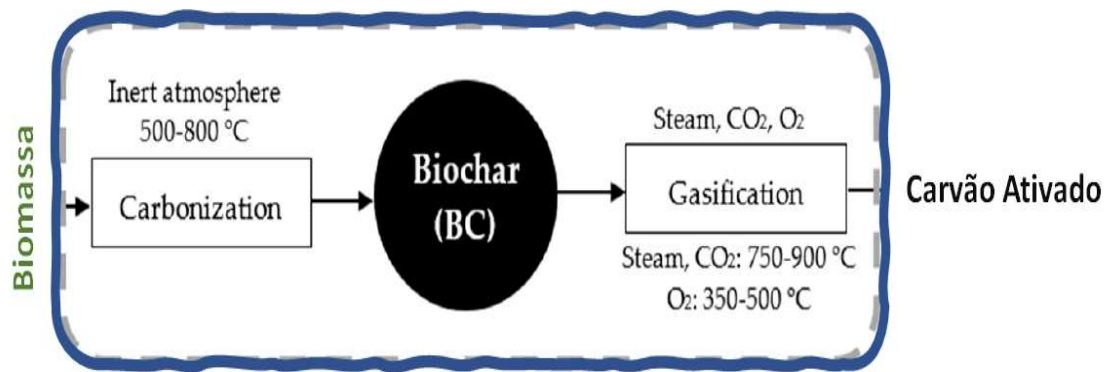


Figura 4. Esquema geral do processo de ativação física (adaptado da referência [2]).

2.3. Ativação Química

No caso da ativação química os objetivos continuam a ser o desenvolvimento da estrutura porosa e o enriquecimento da química superficial do material adsorvente. No entanto, neste caso a diferença, em relação à ativação física, está na possibilidade de realizar o processo em condições térmicas mais suaves (normalmente numa gama de temperatura mais baixa). No entanto, durante a ativação química é necessária a utilização de agentes químicos específicos (ex. H_3PO_4 , KOH) o que permitir definir de forma muito precisa o tipo de grupos químicos superficiais que vão cobrir a superfície do adsorvente, como ilustrado na figura 5. Este método de ativação permite também alcançar rendimentos superiores (facilmente na ordem dos 50%). Entre as desvantagens deste processo

identificam-se a utilização de agentes químicos, por vezes cuja perigosidade não é de somenos, e as etapas de lavagem e secagem finais.

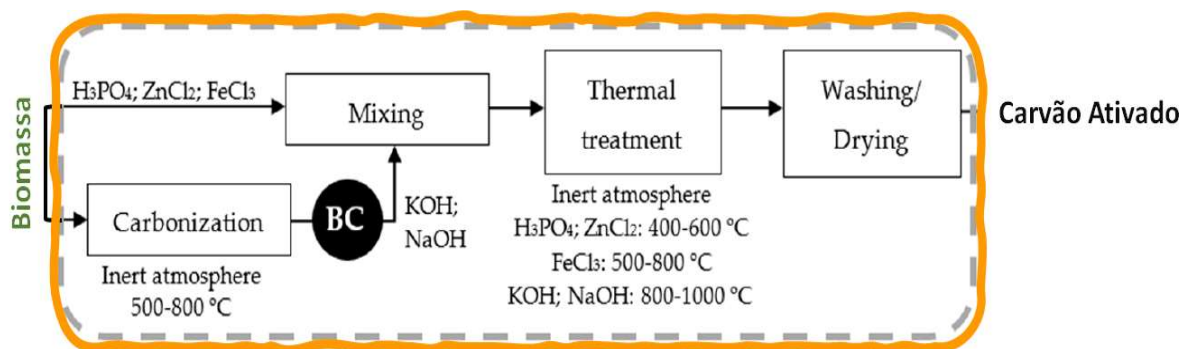


Figura 5. Esquema geral do processo de ativação química (adaptado da referência [2]).

A lavagem final é necessária para garantir que o agente químico ativante não consumido, durante o processo de ativação, possa ser recuperado e não vá contaminar o produto final. Este processo de ativação permite a obtenção, normalmente, dos adsorventes com uma porosidade mais desenvolvida e com um maior valor económico.

3. Aplicações dos materiais adsorventes

Estes materiais, resultado do balanço entre a sua capacidade adsorviva e o custo de produção, apresentam um enorme leque de aplicações. Entre estas destacam-se o tratamento de água residuais, água para consumo humano, remoção de poluentes (ex. pesticidas), aplicação na área farmacêutica (ex. purificação), purificação de alimentos e bebidas para consumo humano (ex. vinho), valorização de elementos e compostos específicos (ex. exploração mineira), no domínio da remediação ambiental (ex. desastres ambientais), purificação e separação de gases (ex. gases industriais), química laboratorial e industrial (ex. síntese química), indústria e tecnologia (ex. dispositivos para armazenamento de energia), medicina (ex. sobredosagem), equipamento para proteção pessoal (ex. máscaras), construção civil (ex. isolamento), entre muitas outras..., que se estendem desde as aplicações em fase líquida até à fase gasosa, como exemplos ilustrados na figura 6.

Estes materiais podem ser utilizados em grande escala, centenas de quilograma, para correção das características de solos para cultivo agrícola (ex. biochar), tratamento de águas residuais e água para consumo humano (ex. carbonizado e carvão ativado) e em

menor escala, dezenas de grama, para purificação de fármacos e proteção pessoal (ex. carvão ativado quimicamente).

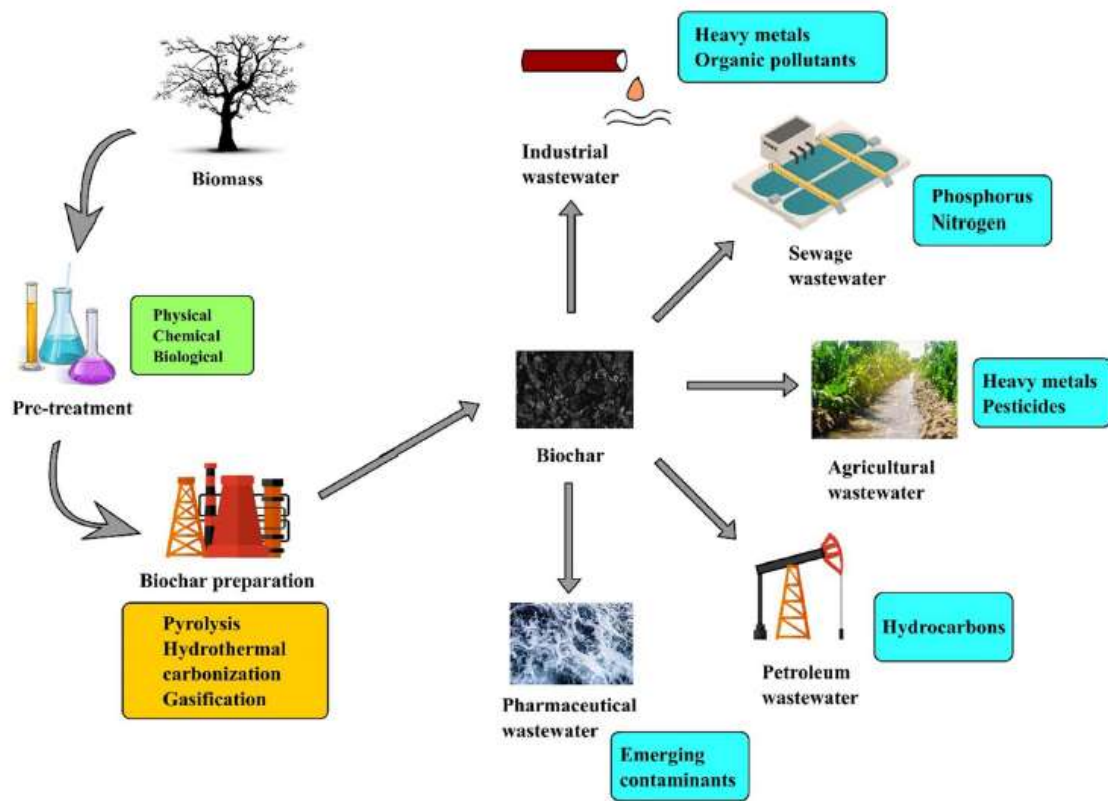


Figura 6. Esquema geral do processo de conversão de biomassa em adsorventes e domínios de aplicação (adaptado da referência [7]).

4. Mercado dos adsorventes

Um dos fatores que também ajuda a explicar a importância e o interesse crescente relativamente à conversão de biomassa em materiais adsorventes é o mercado, em concreto os valores económicos, associado ao domínio da adsorção e destes adsorventes em concreto. Entre os inúmeros estudos de mercado, com valores atuais e previsões para os próximos anos, o cenário comum mostra que este mercado dos materiais adsorventes vai continuar a crescer de uma forma consolidada.

Como exemplos, o mercado europeu do carvão ativado está avaliado em mais de 745 milhões de euros em 2021 e estima-se que registre uma taxa de crescimento anual composta ligeiramente superior a 5% durante o período 2022-2027, enquanto que o

mercado americano deverá crescer um pouco mais, quase 6%, e foi avaliado, em 2021, num montante de 340 milhões de euros [8]. Paralelamente, o mercado mundial de biochar apresenta-se ainda mais dinâmico e com uma taxa de crescimento de dois algarismos, cerca de 12%, passando de um valor de 153 milhões de euros, em 2021, para um montante de 340 milhões de euros em 2028 [9].

Um outro especto interessante foi o comportamento diferenciado destes mercados durante o período mais intenso da pandemia de COVID-19, que se materializou num maior consumo de carvão ativado, para utilização por exemplo em dispositivos de proteção e segurança pessoal e numa redução do consumo de biochar, devido por exemplo à diminuição de atividades agrícolas, industriais, etc. No entanto, nos últimos meses, com o incremento da vacinação e o retorno gradual à “normalidade” os consumos de ambos os produtos voltaram a taxas de crescimento muito interessantes para os investidores económicos.

5. Conclusão

A consciência de que uma gestão mais equilibrada e eficiente dos recursos naturais contribuirá para uma maior sustentabilidade do nosso planeta, enquanto exemplo de um sistema necessariamente dinâmico, cujo sucesso dependerá da forma como se faz a integração dos inúmeros subsistemas que o compõem, permite perceber a importância que a conversão de resíduos da biomassa, provenientes das biorrefinarias, em materiais de valor acrescentado, como os adsorventes, pode ter enquanto termo de uma equação que ajude na obtenção de uma solução sustentável.

Referências

- [1] <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/energias-renovaveis-e-sustentabilidade/biomassa/> (acedido em 27/05/2022).
- [2] Bedía, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodriguez, J.J., Belver, C. A. **2018**. Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water. *C.*, 4, 63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>
- [3] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. **1997**. Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [4] <http://www.capitalcarbon.in/mp.php> (acedido em 27/05/2022).
- [5] Yaashikaa, P.R., Senthil Kumar, P., Varjani, S., Saravanan, A. **2020**. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28, e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.
- [6] Ravichandran, P., Sugumaran, P., Seshadri, S., Basta, A.H. **2018**. Optimizing the route for production of activated carbon from Casuarina equisetifolia fruit waste. *R. Soc. open sci.* 5: 171578, 2018. <http://doi.org/10.1098/rsos.171578>
- [7] Gopinath, K.P., Vo, D.V.N.; Prakash, D.G., Joseph, A.A., Viswanathan, S., Arun, J. **2021**. Environmental applications of carbon-based materials: a review. *Environ Chem Lett.*, 19, 557–582. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01084-9>
- [8] <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-activated-carbon-market> (acedido em 27/05/2022).
- [9] <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/biochar-market-100750> (acedido em 27/05/2022).

CAPÍTULO 3

Processos termoquímicos de conversão de biomassa em energia e outros compostos

Inês Matos*¹, Maria Bernardo¹

¹LAQV-REQUIMTE, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Email: ines.matos@fct.unl.pt



1. Introdução

Com a crise energética mundial, e o aumento da consciência ambiental e da preocupação com as alterações climáticas, torna-se necessário encontrar fontes alternativas de energia. A biomassa é uma fonte renovável de recursos e o combustível à base de biomassa poderá ser uma alternativa viável e chegar mesmo a ser mais competitivo durante os períodos de pico de procura. Assim, têm vindo a ser investigadas e implementadas diferentes vias de conversão da biomassa em biocombustíveis, energia e outros produtos como por exemplo a biometanação, a fermentação, as vias termoquímicas, entre outros.

Os processos de conversão de biomassa podem ser classificados, de uma forma geral, em cinco categorias: (i) Conversão Termoquímica - ação do calor (temperatura), conversão da energia química; (ii) Conversão Física - estilhamento, densificação (péletes, briquetes), extração; (iii) Conversão Química - transesterificação, hidrólise; (iv) Conversão Bioquímica - Processos biológicos e químicos, ação de microrganismos (fermentação, digestão); (v) Conversão Eletroquímica - reações de oxidação/redução, células eletroquímicas. O esquema 1 apresenta uma visão global dos diferentes processos [1].

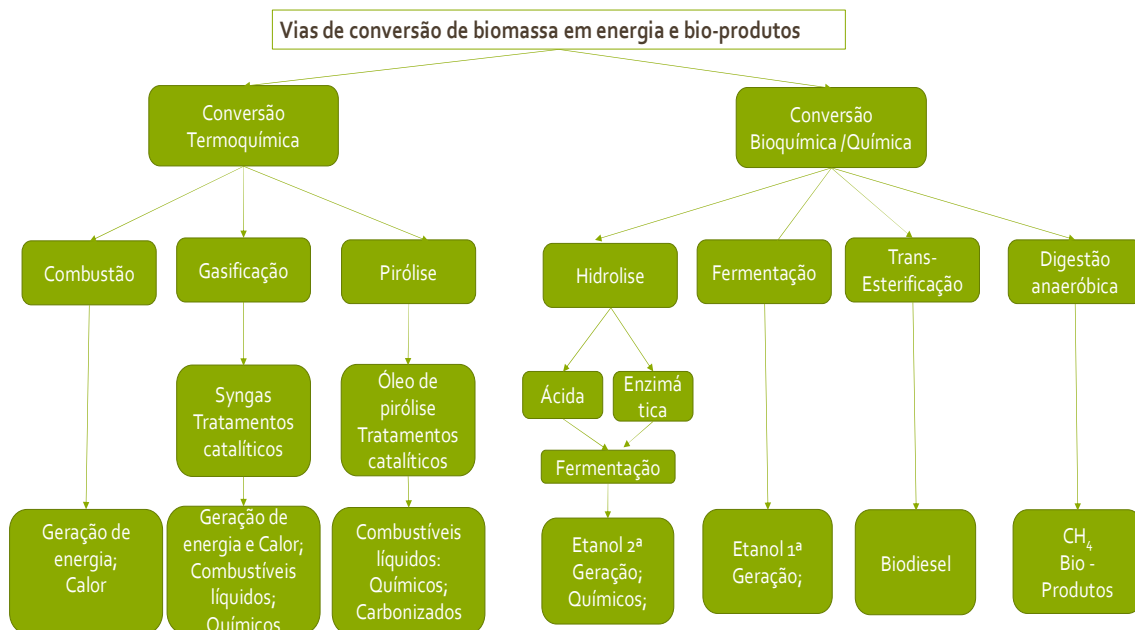


Figura 1. Principais processos de conversão de biomassa e bio resíduos (adaptado de [1]).

Neste capítulo falaremos sobre a conversão termoquímica de biomassa sólida. Estes processos definem-se como a conversão dos componentes constituintes da biomassa, a temperatura elevada e na presença ou ausência de oxigénio, em produtos gasosos, líquidos ou sólidos. Desta forma ocorre a transformação da biomassa em produtos combustíveis, em energia (calor, eletricidade), e em químicos (bioprodutos). A degradação/decomposição (por reações químicas) da matéria orgânica presente na biomassa, a temperaturas elevadas vai corresponder à conversão da energia química contida na biomassa (nas ligações químicas dos componentes) em energia química, térmica e elétrica.

Existem algumas vantagens dos processos termoquímicos em relação aos processos biológicos, como esquematizado na tabela 1. No entanto, os processos termoquímicos têm desvantagens que podem mesmo ser proibitivas da sua aplicação como o custo energético, as emissões poluentes, a adaptação da tecnologia aos diferentes tipos de biomassa, etc [2].

Tabela 1. Vantagens da conversão termoquímica de biomassa sobre processo biológico/bioquímico.

Termoquímico	Bioquímico
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Flexibilidade de matérias-primas ✓ Conversão integral de toda a biomassa (elevada produtividade) ✓ Velocidades de reação elevadas ✓ Tempos de reação curtos ✓ Redução 70-80% em massa e 80-90% em volume 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Utilização de micro-organismos, enzimas e/ou químicos ✓ Produtividade limitada ✓ Apenas um produto ou poucos ✓ Suscetível a condições experimentais ✓ Tempos de reação elevados ✓ Produção de subprodutos como lamas

Os 3 principais processos termoquímicos são a combustão, a gasificação e a pirólise. A primeira e mais significativa diferenciação na classificação destes processos tem por base a quantidade de oxigénio ou agente oxidante presente no sistema. Na ausência de oxigénio ocorre a pirólise, na presença controlada de oxigénio, mantendo a sua quantidade a níveis inferiores á quantidade estequiométrica, ocorre a gasificação, e a combustão ocorre na presença de oxigénio em excesso [3,4].

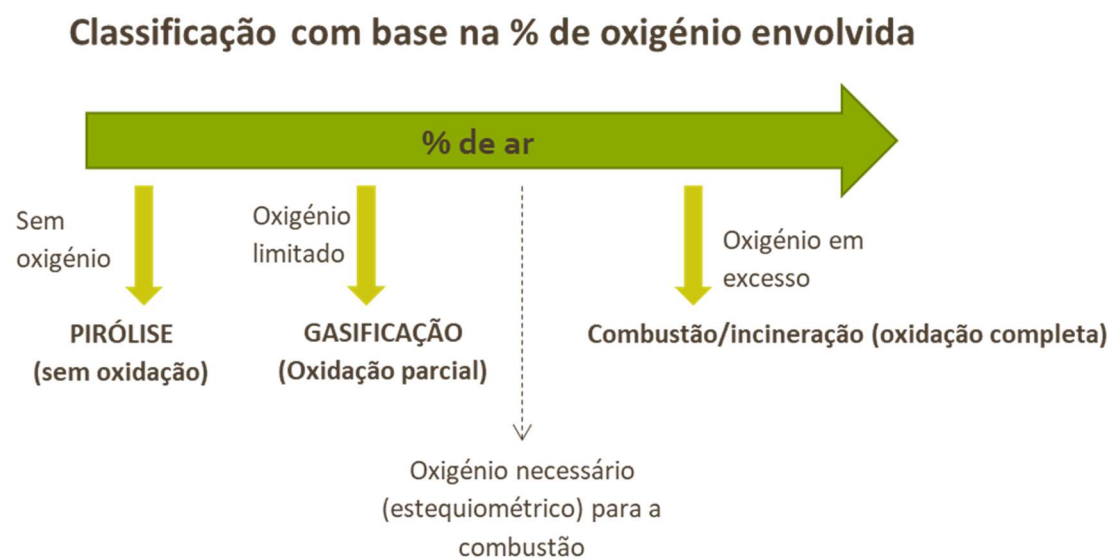


Figura 2. Classificação dos processos termoquímicos com base na quantidade de oxigénio envolvida.

2. Combustão

A definição de combustão pode ser apresentada como a conversão térmica de substâncias orgânicas (biomassa, biorresíduos) em gases oxidados e subprodutos sólidos (cinzas de fundo/escórias e cinzas volantes), na presença de oxigênio, com liberação de calor. O calor gerado no processo é depois recuperado e aplicado na produção de vapor destinado à produção de energia elétrica ou aplicado em sistemas de produção de calor para aquecimento urbano. Durante a combustão ocorrem reações químicas exotérmicas (libertam calor) de oxidação-redução entre duas ou mais substâncias, o combustível e o comburente. Neste processo grande atenção deve ser colocada nos gases de exaustão para garantir o mínimo de impacto ambiental [5].

3. Gasificação

A conversão termoquímica de substâncias orgânicas (biomassa e biorresíduos) em gases parcialmente oxidados, com conteúdo energético, e em subprodutos sólidos (carbonizados ou cinzas - “black ashes”), na presença de oxigênio em quantidades subestequiométricas, é o processo de gasificação.

Assim, promove-se a conversão de um material sólido rico em carbono, a temperaturas elevadas e em condições de oxidação parcial, em um gás denominado gás de síntese ou “syngas”. Adicionalmente, como subproduto, formam-se sólidos carbonizados.

O gás de gasificação resultante do processo é constituído por CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O, N₂ e outros hidrocarbonetos gasosos (C₂ - C₄). No entanto, mais corretamente o gás de síntese ou “syngas” é apenas constituído por CO e H₂.

Este produto gasoso encontra aplicação na produção de energia por queima direta em motores de combustão, em turbinas. Após tratamento para enriquecimento em H₂ pode ser usado em pilhas de combustível. E dependendo da razão CO/H₂ pode ser direcionado para a produção de químicos como metanol, amónia, dimetiléter, etc.

Os produtos sólidos denominados carbonizados ou “chars” são constituídos por matéria mineral existente na biomassa e alguma matéria carbonosa não convertida. Estes materiais encontram aplicação também na produção de energia ou como fonte de carbono/minerais para solos, podem ainda ser usados na produção de carvão ativado, um composto de elevado valor acrescentado com múltiplas aplicações industriais.

No processo de gasificação é possível identificar 4 etapas distintas: secagem, pirólise, combustão (ou oxidação parcial) e redução. Em cada uma destas etapas ocorrem reações diferentes e libertam-se gases distintos. A figura 3 esquematiza o processo de gasificação e as diferentes etapas.

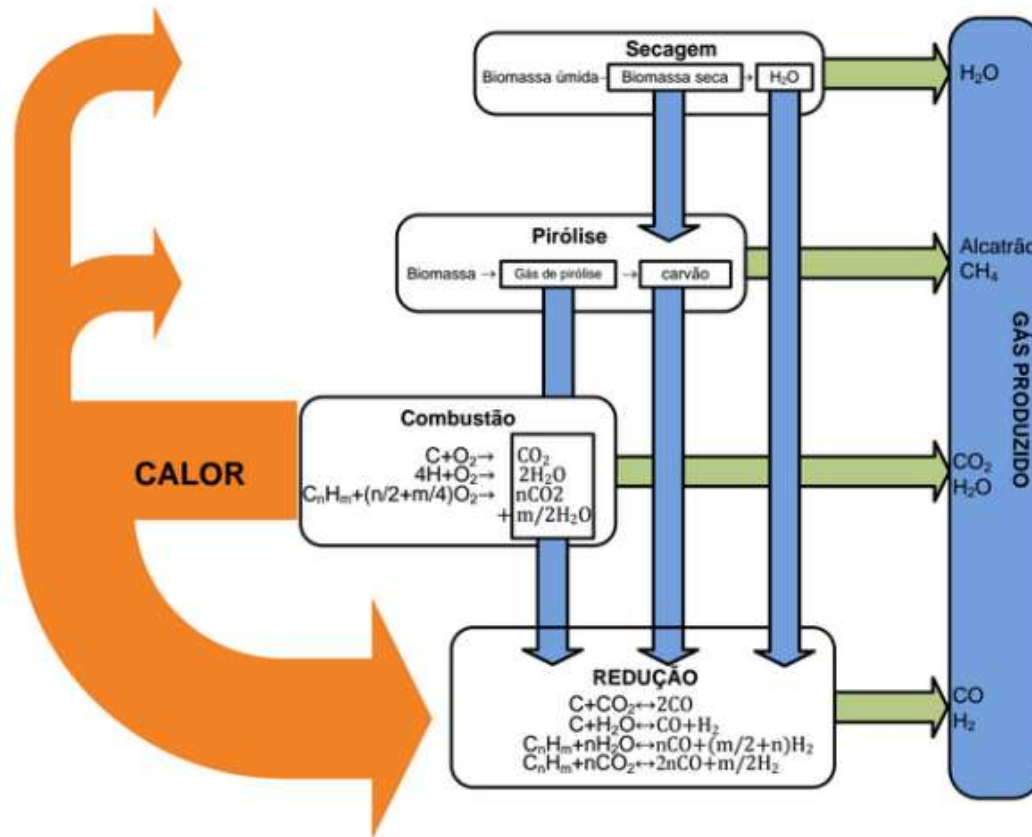


Figura 3. Etapas do processo de gasificação (adaptado de [6]).

4. Pirólise

Pirólise é a conversão termoquímica de substâncias orgânicas (biomassa e biorresíduos) em líquidos, gases e sólidos na ausência de oxigénio e recorrendo a uma fonte externa de calor. Durante a pirólise ocorre a degradação endotérmica ou termólise (quebra de ligações) de substâncias orgânicas na total ausência de oxigénio, obtendo-se óleos, gases e carbonizados. Este é um processo endotérmico, para que ocorra a rutura de ligações químicas e volatilização de compostos e para isso é necessária uma fonte externa de calor para manter o reator pirolítico à temperatura desejada. No entanto, essa fonte externa de calor pode ser proveniente das frações gasosa e/ou sólida resultante do próprio processo de pirólise.

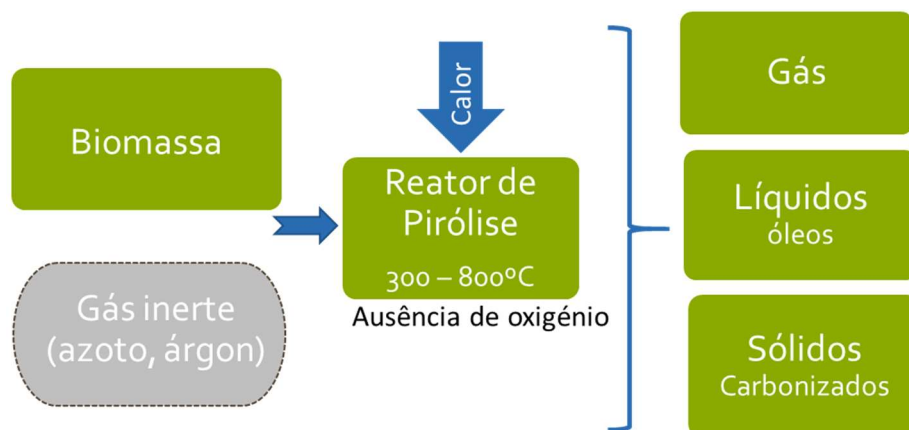


Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de pirólise.

Este processo origina 3 frações diferentes: (i) Líquida (“tars”) - óleos pirolíticos ou bio-óleos no caso de se utilizar biomassa como matéria-prima; (ii) Gasosa - gases de pirólise e (iii) Sólida (“chars”) - carbonizados ou bio-carbonizados.

As condições de operação do processo vão determinar qual das frações ou produtos são favorecidos.

A tabela 2 apresenta uma síntese dos tipos principais de pirólise e suas condições operatórias, bem como a composição dos produtos.

Tabela 2. Síntese dos principais tipos de pirólise.

Tipo	Lenta	Intermédia	Rápida	Flash	Vácuo	
Temperatura (°C)	300-700	500-650	500-1000	900-1200	400-600	
Taxa de aquecimento (°C/s)	0,1-2	1-10	10-200	> 1000	0,1-1	
Tempo de residência	min - horas	10-20 s	< 2 s	< 0,1 s	< 1 s	
Pressão (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01-0,02	
Tamanho partícula (mm)	5-50	1-5	<0.1	<0.1	< 1	
Produtos (m/m %)	Líquidos	30	50	75	> 75	60
	Gases	35	30	13	< 13	20
	Carvões	35	20	12	<12	20

De uma forma geral pode considerar-se que baixas temperaturas e tempos de residência longos favorecem a produção de sólidos, temperaturas elevadas e tempos de residência elevados favorecem a produção de gases e temperaturas moderadas e tempos de residência curtos favorecem a produção de líquidos [7].

5. Conclusão

A procura de fontes energéticas alternativas e a necessidade de reduzir ou mitigar o efeito dos gases de estufa passa necessariamente pelo uso de biomassa.

Várias tecnologias são propostas para converter a biomassa (ou seja, resíduos florestais, resíduos de culturas, resíduos de agroprocessamento, etc.) em uma forma utilizável de energia.

A valorização termoquímica de biomassa, num dos seus processos aqui brevemente descritos, aparece como uma possibilidade exequível e sustentável desde que cuidadosamente dimensionados e criteriosamente escolhidos de acordo com a alimentação e o tipo de produto final desejado.

Referências

- [1] Mitra, Madhumi, Nagchaudhuri, Abhijit (Eds.), “Practices and Perspectives in Sustainable Bioenergy”, Springer, India, 2020.
- [2] Verma, M., Godbout, S., Brar, S.K., Solomatnikova, O., Lemay, S.P., Larouche, J.P. **2012** Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies. International Journal of Chemical Engineering. <https://doi.org/10.1155/2012/542426>
- [3] Shakorfo, A.M. **2016**. Biomass. Incineration, Pyrolysis, Combustion and Gasification. International Journal of Science and Research. <https://doi.org/10.21275/v5i7.nov164715>
- [4] Nussbaumer, T. **2003**. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. Energy & Fuels, 17, 1510-1521. <https://doi.org/10.1021/ef030031q>
- [5] Niessen, W.R. **2002**. Combustion and Incineration Processes. Marcel Dekker, Inc., New York (USA).

- [6] Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H. **1999**. Energy from biomass – a review of combustion and gasification technologies”, The World Bank, Washington D.C. (USA).
- [7] Rauch, R., Hrbek, J., Hofbauer, H. 2014. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. WIREs Energy Environ, 3:343–362. <https://doi.org/10.1002/wene.97>
- [8] Bernardo, M., Matos, I., Ventura, M., Risso, R., Vital, J., Lapa, N., Fonseca, I. 2019. Pyrolysis of Waste Materials, in: “Waste-to-Energy (WtE)” book. Editor: E. Jacob-Lopes. Publisher: Nova Science Publishers, Inc., New York, USA. ISBN: 978-1-53614-432-1. <https://novapublishers.com/shop/waste-to-energy-wte/>
- [9] Garcia-Nunez, J.A., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R.J.M., Garcia-Perez, M. 2017. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. Energy Fuels, 31, 5751–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>

CAPÍTULO 4

Biorrefinarias: uma solução para o futuro?

J.E. Castanheiro^{1*}, P.A Mourão¹, I. Cansado^{1,2}

¹MED, D.Q.B., ECT, Universidade de Évora, Portugal

²LAQV-REQUIMTE, D.Q.B., ECT, Universidade de Évora, Portugal

Email: jefc@uevora.pt

1. Introdução

Uma biorrefinaria é uma instalação (ou um conjunto de instalações) que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir biocombustíveis para os transportes, energia e produtos químicos. O conceito de biorrefinarias é análogo ao conceito da refinaria do petróleo, que produz vários combustíveis e produtos derivados do petróleo. As biorrefinarias permitem a produção integrada de biocombustíveis e produtos químicos, através de processos tecnológicos avançados, de separação e conversão, que minimizam o impacto do ciclo de carbono [1-3].

A biomassa vegetal é constituída por celulose (33-52%), hemicelulose (19-34%) e lenhina (21-33%). A biomassa é fracionada em vários compostos que podem ser convertidos por processos físicos, químicos e/ou biológicos. Desta forma, é possível obter compostos com um valor económico elevado a partir de compostos com um valor económico reduzido. Os compostos obtidos podem ser utilizados como matéria-prima, para a produção de polímeros, perfumes e fragrâncias e na indústria farmacêutica [1, 4].

2. Componentes de uma biorrefinaria

Uma biorrefinaria é caracterizada por vários elementos: o tipo de biomassa, os processos envolvidos, os produtos plataforma e os produtos finais. Na Figura 1 mostra-se um esquema geral de uma biorrefinaria [3].

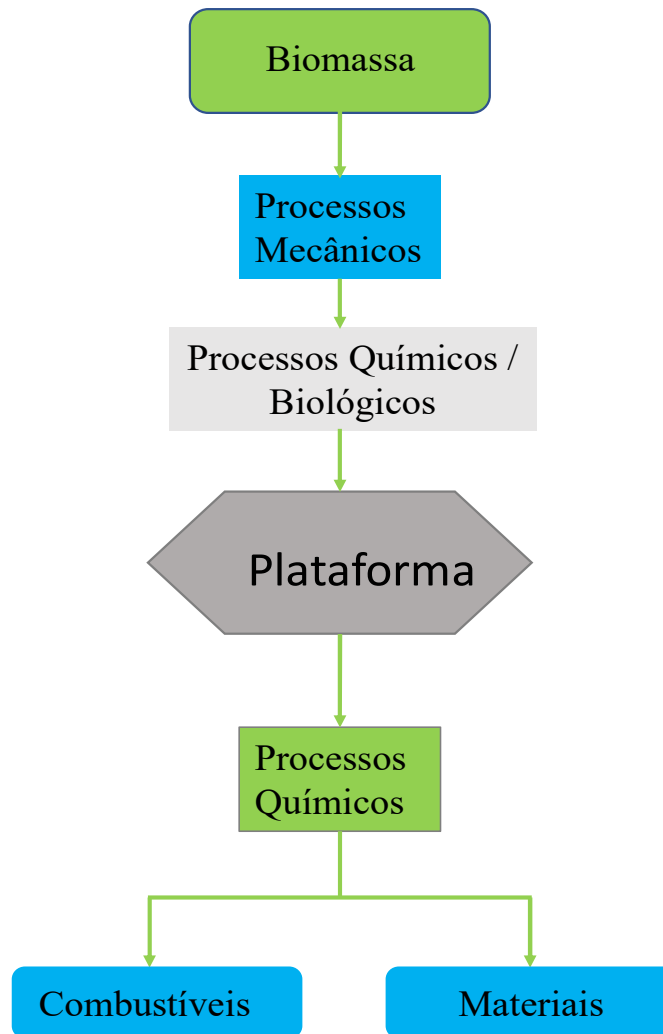


Figura 1. Esquema geral de uma biorrefinaria, (adaptado da referência [3])

As matérias-primas a utilizar numa biorrefinaria são: culturas energéticas da agricultura; resíduos de biomassa da agricultura; resíduos da biomassa florestal; e resíduos industrial.

Numa biorrefinaria existem vários processos de conversão que podem estar envolvidos na transformação da biomassa. Estes processos podem ser mecânicos, onde se inclui processos de redução de tamanho e trituração da biomassa, prensagem entre outros. Estes processos permitem a redução da dimensão ou o acondicionamento das partículas de biomassa. Dependendo do tipo de biorrefinaria, existem também processos químicos. Nos processos químicos incluem-se por exemplo reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. Nos processos de conversão da biomassa podem estar também envolvidos processo termoquímicos, como a gaseificação, a pirolise e combustão. Uma biorrefinaria pode também comportar processos bioquímicos. Dependendo do tipo de

biorrefinaria podem estar presentes processos bioquímicos, como fermentações e conversões enzimáticas [3, 5].

Os produtos plataforma constituem um elo de ligação entre diferentes elementos de uma biorrefinaria. Estes podem ser produtos intermediários entre as matérias-primas (biomassa) e os produtos da biorrefinaria ou as ligações entre diferentes biorrefinarias e/ou produtos finais de uma biorrefinaria.

A figura 2 mostra o esquema de um composto plataforma: o ácido levulínico. Neste caso particular, o ácido levulínico é um produto de uma biorrefinaria (biorrefinaria 1) e a matéria-prima de outra biorrefinaria (biorrefinaria 2) [1, 2].

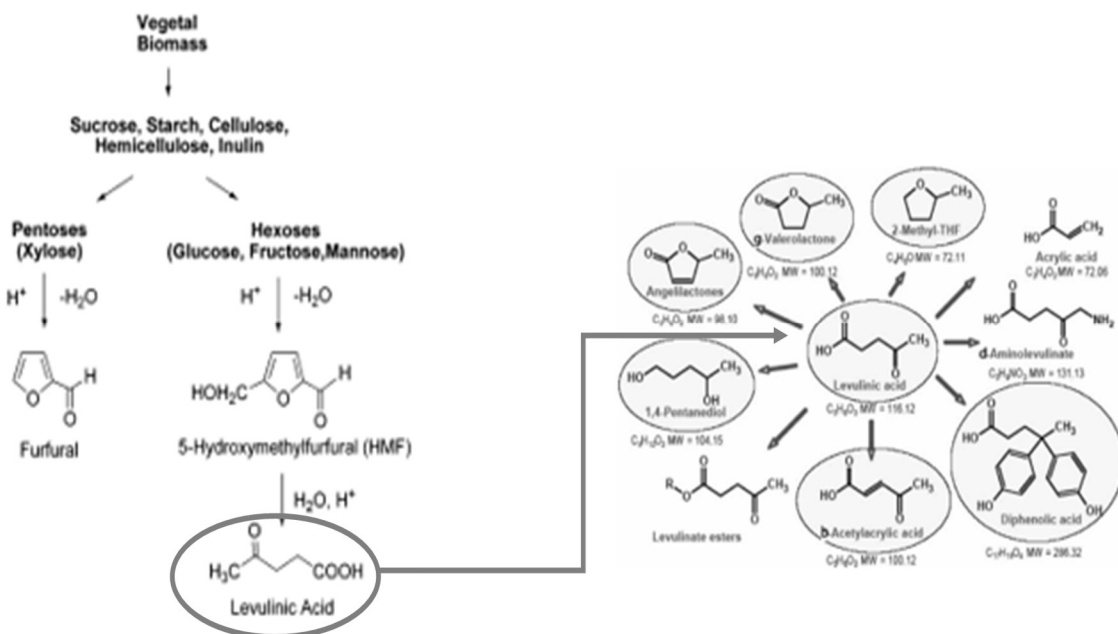


Figura 2. Esquema de um composto plataforma (ácido levulínico), (adaptado das referências [1] e [2]).

Os produtos finais de uma biorrefinaria podem ser energia e produtos químicos. No grupo dos produtos usados para fins energéticos incluem-se o bioetanol, o biodiesel e os combustíveis sintéticos. No grupo dos produtos químicos tem-se os compostos de base natural, os biomateriais e as rações para os animais. Os produtos finais de uma biorrefinaria dependem do tipo de matéria-prima e do processo envolvido na sua valorização [3,5].

3. Exemplos de biorrefinaria

Um exemplo de uma biorrefinaria é a produção de biodiesel. O biodiesel pode ser obtido a partir de óleo alimentar puro, óleo alimentar usado e gordura animal. Os produtos da transformação dos triglicéridos com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol, propanol e/ou etanol) são uma mistura de ésteres (metílicos, etílicos...) de ácidos gordos e glicerol. Estas reações ocorrem na presença de um catalisador ácido ou básico. Quando o teor em ácidos gordos presentes na matéria-prima é reduzido (< 0,5%), o catalisador utilizado é o hidróxido de sódio. Por outro lado, quando o teor em ácidos gordos presentes na matéria-prima é superior a 0,5 %, é necessário realizar uma reação de esterificação, antes da reação de transesterificação. A Figura 3 mostra o esquema de uma reação de transesterificação conducente à produção de biodiesel [2, 6].

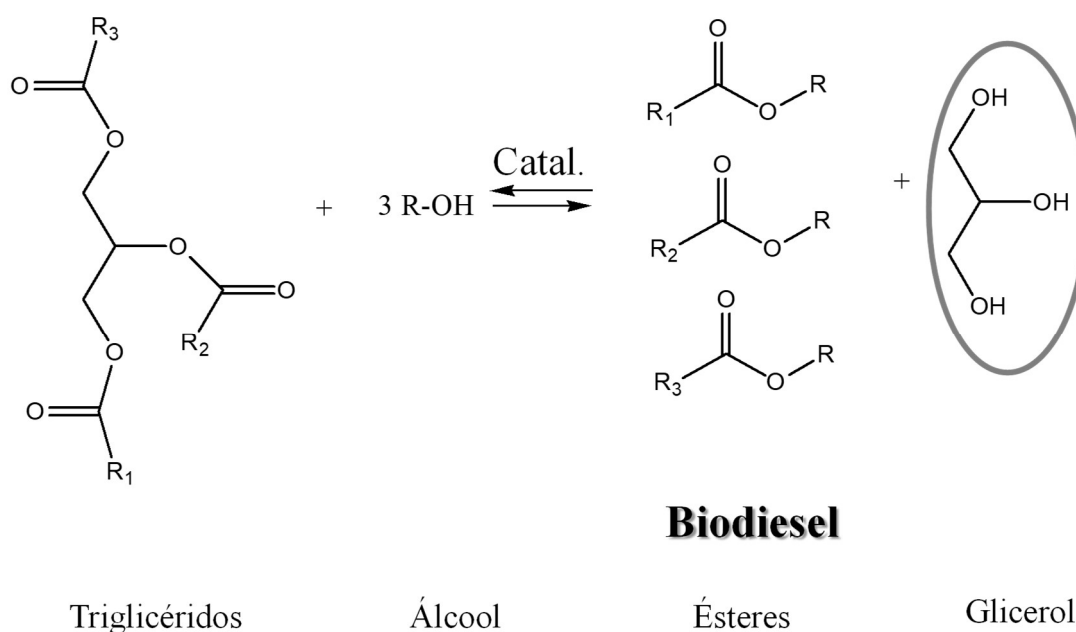


Figura 3. Esquema da transesterificação de triglicéridos com um álcool na presença de um catalisador.

A Figura 4 mostra um esquema simplificado de uma biorrefinaria para a produção de biodiesel. Os produtos da biorrefinaria são o biodiesel, o glicerol e a ração para animais.

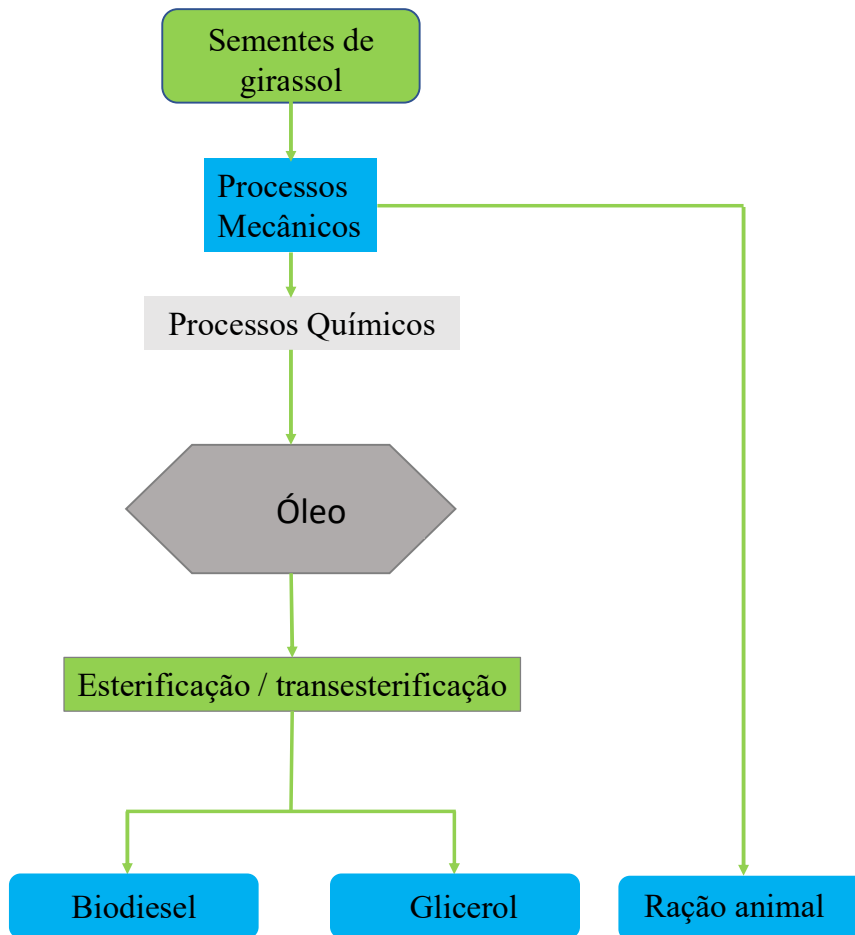


Figura 4. Esquema de uma biorrefinaria para a produção de biodiesel, (adaptado da referência [5]).

Um outro exemplo de uma biorrefinaria é a produção de bioetanol a partir de resíduos lenhocelulósicos (Figura 5). Os resíduos lenhocelulósicos passam por um processo mecânico de redução do tamanho de partículas. Posteriormente, as partículas de biomassa sofrem uma gaseificação que conduz à formação do gás de síntese (mistura de CO e H₂). A partir do gás de síntese podem formar-se produtos químicos (álcoois) e biocombustíveis sintéticos (Fischer-Tropsch, (FT)) [4,5].

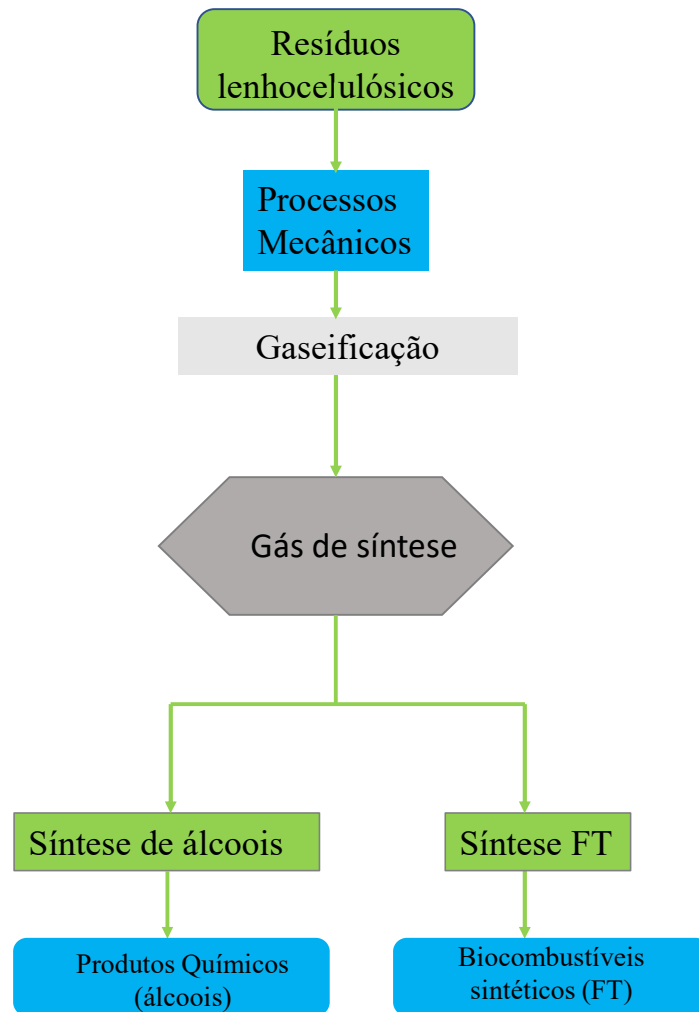


Figura 5. Esquema de uma Biorrefinaria para a produção de biocombustíveis sintéticos (FT) (adaptado da referência [5]).

4. Integração de biorrefinarias

Uma biorrefinaria pode estar ligada a outra, ou seja, um subproduto de uma biorrefinaria pode ser a matéria-prima de outra biorrefinaria. Na Figura 6 mostra-se a integração de duas biorrefinarias. A primeira biorrefinaria corresponde à formação de biodiesel e a segunda biorrefinaria corresponde à valorização do glicerol (subproduto da produção de biodiesel) em poli(hidroxibutirato, PHB) [5].

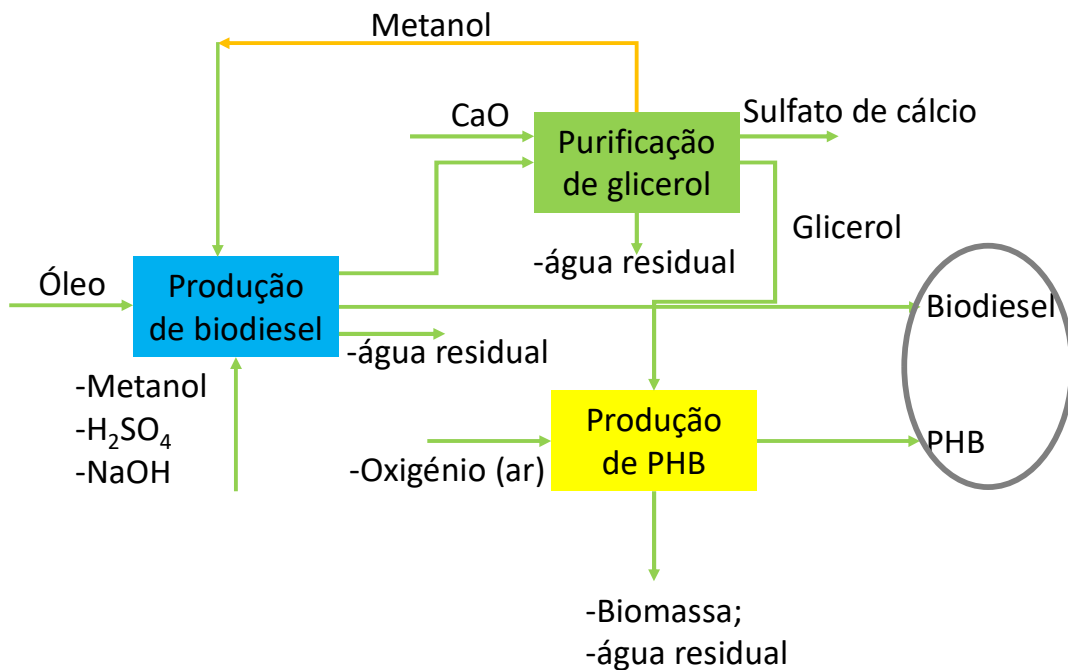


Figura 6. Esquema da integração de duas biorrefinarias, (adaptado da referência [6]).

5. Conclusão

Com a necessidade de redução das emissões dos gases com efeito de estufa, torna-se imperativo a substituição da matéria-prima proveniente de fontes fósseis por matéria-prima renovável. Durante os últimos anos têm-se verificado um aumento dos projetos de biorrefinarias. A integração de vários processos permite a redução de custos, de energia e deste modo, a redução das emissões dos gases com efeito de estufa. Neste trabalho mostrou-se apenas alguns exemplos de biorrefinarias.

Referências

- [1] Corma, A., Iborra, S., Velty, A., **2007**. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, 107, 2411–2502.
- [2] Mäki-Arvela, P., Holmbom, B., Salmi, T., Yu., D., **2007**. Murzin, Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes, *Catalysis, Reviews* 49, 197–340.
- [3] Iea Bioenergy. Task42, Biorefining, Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food & feed ingredients, products (chemicals, materials) and energy (fuels, power, heat), **2014**, 1-66.
- [4] Mongkhonsiri, G., Charoensuppanimit, P., Anantpinijwatna, A., Gani, R., Assabumrungrat, S., **2020**. Process development of sustainable biorefinery system integrated into the existing pulping process, *Journal of Cleaner Production* 255, 120278.
- [5] Riazi, M.R., Chiaramonti, D. *Biofuel Production and Processing Technology*, CRC Press, **2018**.
- [6] Alzate, C.A.C, Botero, J.M., Marulanda, V.A. **2019**. *Biorefineries: Design and Analysis*, CRC Press.