



Mafalda Rosa Viegas

Licenciada em Biotecnologia dos Produtos Naturais

Avaliação de métodos de pré-tratamento na gasificação da biomassa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientadora: Doutora Filomena Pinto, Investigadora Principal, LNEG
Coorientadora: Doutora Benilde Mendes, Professora Associada com agregação,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutora Margarida Gonçalves
Arguente (s): Doutor Luís Jorge Abreu Chorão de Quelhas Duarte
Doutor Paulo Lemos
Vogal (ais): Doutora Filomena Pinto
Doutora Benilde Mendes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2013

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa



**Avaliação de métodos de pré-tratamento
na gasificação da biomassa**

Mafalda Rosa Viegas

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa para obtenção do grau Mestre em Energia e Bioenergia

Orientadora: Doutora Filomena Pinto, Investigadora Principal, LNEG/UB

Coorientadora: Doutora Benilde Mendes, Professora Associada com agregação, FCT-UNL

Março, 2013

Avaliação de métodos de pré-tratamento na gasificação da biomassa

COPYRIGHT

Mafalda Rosa Viegas

**Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“Este trabalho contém informação relevante para efeitos de proteção de propriedade Industrial, pelo que deve ser considerado como documento confidencial”

Agradecimentos

A realização deste trabalho foi possível devido ao apoio de várias pessoas e à colaboração de várias entidades que permitiram a sua conclusão.

Começo por agradecer ao Doutor Gírio Diretor da Unidade de Bioenergia ter-me dado a oportunidade de realizar o meu estágio pela possibilidade concedida.

À Doutora Benilde pela coorientação da dissertação, disponibilidade e esclarecimentos.

À Doutora Filomena Pinto pela orientação deste trabalho, informação e atenção disponibilizadas.

Ao Investigador Luís C. Duarte, e à Doutora Florbela Carvalheiro pela disponibilidade de realização dos ensaios realizados no seu laboratório e por toda a simpatia.

Ao Doutor Pedro Lourenço por se mostrar sempre disponível em transmitir conhecimentos sobre o projeto da UCASUL. Agradeço também todo o apoio na fase final deste trabalho.

À Céu e à Belina por toda a disponibilidade e apoio na parte experimental.

À Patrícia pela amizade, disponibilidade por toda a ajuda e pelos conhecimentos transmitidos neste e em anos anteriores. Um Muito Obrigado!

À Talita pela amizade, conhecimentos transmitidos, e apoio nesta e em etapas anteriores. Agradeço toda a confiança, disponibilidade e atenção que foram fundamentais nos momentos mais difíceis.

A todos os bolsheiros e estagiários: Ai Ling, Filipa, Karen, Rita, André, Sofia, Sara, Diana, Pedro, Cláudia pelo bom ambiente proporcionado e apoio, à Ivone pelo conhecimento transmitido, e por todo o apoio prestado na parte inicial e final deste trabalho.

À Karen pela amizade, paciência, apoio e disponibilidade ao longo da realização deste trabalho

À Filipa pela amizade, apoio e força que tiveram influência para a realização deste trabalho.

Aos meus pais por todo o apoio, confiança, atenção e amor, mesmo nos momentos mais difíceis nunca desistiram de mim.

Aos meus irmãos Tiago, Joana e Ana Rita pelo apoio, amor, e paciência. Um obrigado muito especial à minha irmã Joana que apesar da distância foi o meu pilar, confiou sempre em mim, deu-me força mesmo nos momentos mais difíceis, permitindo a realização deste trabalho.

Ao Celestino que foi o meu “porto de abrigo” por todo o apoio, mesmo nos momentos mais difíceis Obrigado pelo companheirismo, pela paciência, compreensão, dedicação e amor que foram fundamentais para a concretização do mestrado ao longo destes anos.

Aos meus cunhados por todo o apoio e confiança no meu trabalho.

À Tininha, Paulinha e tia Dores pela força e confiança que me transmitiram.

Ao Bruno pela amizade, por ser um colega que está sempre pronto a ajudar, obrigado pelos conhecimentos transmitidos, pela ajuda e pela boa disposição durante e após o mestrado.

Aos meus amigos e colegas de trabalho Mariana, Ana, Carla, Vanessa, Rita, Carlos, Francisco, Maria e outros, pela amizade, apoio, incentivo que recebi no percorrer desta longa etapa.

À Cristina pela amizade, apoio e paciência que tornaram possível a realização deste trabalho.

À Rita, Diana, Pedro, Andreia, Lénia, Sofia, Marta, Catarina que apesar de não contribuírem diretamente para a realização deste trabalho, foram também importantes pelo apoio. A amizade é sem dúvida um grande apoio na realização de qualquer etapa, agradeço também a um colega e amigo “professor”, por todos os conhecimentos transmitidos ao longo de vários anos que vão ajudar na realização de um futuro promissor. Obrigada pela disponibilidade, paciência e atenção que foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

Por último mas não menos importante dedico este trabalho ao Nuno Moreira “ao meu anjo da guarda” sem a tua ajuda nada disto seria possível, obrigada por todo o apoio, paciência, confiança e dedicação. Obrigada por esta nova etapa!

A todos um MUITO OBRIGADO!

Resumo

O bagaço de azeitona extratado (BAE) é um resíduo agroindustrial, proveniente da indústria da extração de óleo de bagaço de azeitona e é atualmente apenas utilizado como fonte de energia renovável de baixo valor através da sua combustão. Uma alternativa mais eficiente poderá ser a utilização deste material como matéria-prima para processos de gasificação num enquadramento da biorrefinaria. A gasificação corresponde a uma das tecnologias que permite a valorização energética da biomassa através da qual é obtido um combustível gasoso para a queima direta em equipamentos térmicos para produção de calor e eletricidade. Tendo por objetivo aumentar a eficiência do processo de gasificação e estudar a integração da valorização por via termoquímica com a valorização por via bioquímica, no presente trabalho estudou-se o efeito de diferentes métodos de pré-tratamento (auto-hidrólise e hidrólise ácida diluída) no fracionamento da biomassa e no potencial de gasificação da fração sólida remanescente. Todos os processos de pré-tratamento ensaiados permitiram um aumento do poder calorífico do gás produzido em comparação com o gás obtido a partir do material não tratado, para além da recuperação parcial de açúcares para valorização biotecnológica. De entre estes pré-tratamentos, o que utiliza ácido sulfúrico é aquele que permite obter um maior rendimento de gás a partir da biomassa tratada (2,9 NI/g), no entanto, o tratamento com ácido acético foi o que apresentou o valor superior de produção de gás e de energia tendo em consideração o processo global, permitindo uma recuperação de energia em gás relativamente ao BAE não tratado superior a 23% (26,6 vs. 21,6 kJ/g de biomassa).

Palavras-chave

Bagaço de Azeitona Extratado

Biorrefinaria

Auto-Hidrólise

Hidrólise ácida diluída

Gasificação

Abstract

The extracted olive pomace (EOP) is the by-product of the olive pomace oil extraction industry, currently used only as a source of renewable energy through its combustion. A more efficient alternative may be to use this material as a raw material for gasification in the biorefinery framework. The gasification corresponds to one of the technologies that allow energy recovery from biomass for direct combustion for the production of heat and electricity. With the aim of increasing the efficiency of the gasification process and to study the integration of the biorefinery's thermochemical route with the biochemical route, in the present work we studied the effect of different pre-treatment methods (auto-hydrolysis and dilute acid hydrolysis) in the fractionation of biomass and the gasification potential of the remaining solid fraction.

All tested pre-treatment processes allowed an increased in the calorific value of the produced gas in comparison with the untreated material, while still allowing the recovery of sugars suitable for biotechnological applications. Among the tested treatments, the use of sulphuric acid allows the highest gas yield based on treated biomass (2,9 NI/g), but, acetic acid treatment presented the highest gas production yield considering the overall process, as well as the highest energy production in relation to the untreated EOP, above 23% (26.6 vs. 21.6 kJ/g of biomass).

Key-Words

Extracted Olive Pomace

Biorefinery

Auto-hydrolysis

Dilute acid hydrolysis

Gasification

Índice geral

AGRADECIMENTOS	IX
RESUMO.....	XI
PALAVRAS-CHAVE.....	XI
ABSTRACT	XIII
KEY-WORDS.....	XIII
ÍNDICE GERAL.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE QUADROS	XXI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XXIII
ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS.....	XXV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA E DE MATÉRIA-PRIMA	1
1.1.1 <i>Conceito de Biorrefinaria</i>	2
1.1.2 <i>A Biomassa Vegetal</i>	3
1.1.3 <i>Composição dos Materiais lenhocelulósicos</i>	4
1.1.3.1 Celulose.....	5
1.1.3.2 Hemiceluloses	5
1.1.3.3 Lenhina	6
1.2 O BAGAÇO DE AZEITONA EXTRATADO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A BIORREFINARIA .	7
1.2.1 <i>O sector do azeite</i>	7
1.2.1.1 Produção mundial de Azeite.....	7
1.2.2 <i>Tecnologias de produção de Azeite</i>	8
1.2.2.1 Sistema clássico	8
1.2.2.2 Sistemas de três fases	8
1.2.2.3 Sistema de duas fases	9
1.2.3 <i>Valorização do Bagaço de Azeitona</i>	10
1.2.3.1 Processo de extração de óleo de bagaço de azeitona	10
1.3 FRACIONAMENTO DOS MATERIAIS LENHOCELULÓSICOS	11
1.3.1 <i>Métodos hidrotérmicos</i>	12
1.3.1.1 Auto-hidrólise	12
1.3.1.2 Explosão com Vapor	13
1.3.2 <i>Métodos Ácidos</i>	13
1.3.2.1 Hidrólise Ácida	13
1.3.3 <i>Torrefação</i>	15
1.4 GASIFICAÇÃO	15
1.4.1 <i>Fases de Gasificação</i>	16
1.4.2 <i>Propriedades dos materiais a gasificar</i>	18

1.4.3	<i>Tecnologias de Gasificação</i>	19
1.4.4	<i>Gasificadores de biomassa</i>	22
1.4.4.1	Gasificador de leito fixo.....	22
1.4.4.2	Gasificador de leito fluidizado borbulhante.....	23
1.4.4.3	Gasificador de leito fluidizado circulante.....	24
1.4.4.4	Gasificador por arrastamento.....	25
1.4.4.5	Tipos de Aquecimento.....	25
1.4.5	<i>Vantagens da gasificação</i>	26
1.4.6	<i>Barreiras técnicas para a gasificação</i>	27
1.4.7	<i>Produtos resultantes da gasificação</i>	28
1.4.7.1	Gás de Síntese.....	28
1.4.7.2	Reação de Fischer-Tropsch.....	29
1.5	VISÃO GLOBAL DO TRABALHO.....	31
2	MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1	MATÉRIA-PRIMA.....	33
2.2	PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	33
2.3	AUTO-HIDRÓLISE.....	33
2.4	HIDRÓLISE ÁCIDA.....	34
2.5	GASIFICAÇÃO.....	34
2.5.1	<i>Instalação experimental</i>	34
2.5.1	<i>Método experimental</i>	35
2.5.1.1	Realização do ensaio.....	37
2.6	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	37
2.6.1	<i>Análise granulométrica</i>	37
2.6.2	<i>Determinação da densidade</i>	38
2.6.3	<i>Determinação da humidade</i>	38
2.6.4	<i>Determinação da cinza</i>	38
2.6.5	<i>Determinação da composição macromolecular dos materiais</i>	38
2.6.6	<i>Doseamento de monossacáridos e ácidos alifáticos</i>	39
2.6.7	<i>Determinação do teor em compostos fenólicos totais dos hidrolisados</i>	39
2.6.8	<i>Análise elementar da matéria-prima e da biomassa pré-tratada</i>	40
2.6.9	<i>Análise dos gases produzidos</i>	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	43
3.1.1	<i>Caracterização física</i>	43
3.1.1.1	Caracterização granulométrica.....	43
3.1.1.2	Densidade.....	44
3.1.2	<i>Caracterização química</i>	44
3.1.2.1	Caracterização macromolecular e elementar.....	44

3.1.2.2	Caracterização calorimétrica e imediata	45
3.2	AUTO-HIDRÓLISE.....	46
3.2.1	<i>Perfil de temperatura do processo de auto-hidrólise</i>	46
3.2.2	<i>Balanco de massa do processo de auto-hidrólise</i>	46
3.2.3	<i>Caracterização do hidrolisado</i>	47
3.2.4	<i>Caracterização do resíduo sólido</i>	48
3.2.4.1	Caracterização química	48
3.2.4.2	Caracterização física	49
3.2.5	<i>Gasificação do BAE pré-tratado por auto-hidrólise</i>	49
3.2.5.1	Caracterização do Gás	49
3.3	HIDRÓLISE COM ÁCIDO SULFÚRICO DILUÍDO	50
3.3.1	<i>Perfil de temperatura do processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico</i>	50
3.3.2	<i>Balanco de massa da hidrólise com ácido sulfúrico diluído</i>	51
3.3.3	<i>Caracterização do hidrolisado</i>	52
3.3.4	<i>Caracterização do resíduo sólido</i>	52
3.3.4.1	Caracterização química	52
3.3.4.2	Caracterização física	53
3.3.5	<i>Gasificação do BAE pré-tratado por hidrólise com ácido sulfúrico</i>	54
3.3.5.1	Caracterização do Gás	54
3.4	HIDRÓLISE COM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO	54
3.4.1	<i>Perfil de temperatura do processo de hidrólise ácida com ácido acético</i>	54
3.4.2	<i>Balanco de massa do processo de hidrólise ácida com ácido acético</i>	54
3.4.3	<i>Caracterização do hidrolisado</i>	55
3.4.4	<i>Caracterização do resíduo sólido</i>	56
3.4.4.1	Caracterização química	56
3.4.4.2	Caracterização física	57
3.4.5	<i>Gasificação do BAE pré-tratado por hidrólise com ácido acético</i>	58
3.4.5.1	Caracterização do Gás	58
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS PARA A GASIFICAÇÃO	58
3.5.1	<i>Teor em cinza</i>	59
3.6	COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS ESTRATÉGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO NA GASIFICAÇÃO.....	60
3.6.1	<i>Composição do gás</i>	61
3.6.1.1	Gases constituintes	61
3.6.1.2	Alcatrões	61
3.6.2	<i>Análise do rendimento do processo de gasificação</i>	63
3.6.3	<i>Análise da densidade do gás</i>	63
3.6.4	<i>Análise do valor energético do gás</i>	64
3.6.5	<i>Comparação do balanço mássico de produção de gás</i>	65
3.6.6	<i>Comparação do rendimento energético potencial</i>	65
4	CONCLUSÕES.....	67

4.1	PERSPETIVAS PARA TRABALHO FUTURO	68
5	BIBLIOGRAFIA	71
	ANEXOS	79
	ANEXO 1 - FORMULÁRIO	80
	<i>Humidade</i>	80
	<i>Fator de severidade e fator de severidade combinado</i>	80
	<i>Quantificação dos glícidos estruturais e lenhina em amostras sólidas</i>	81
	<i>Cálculo de rendimentos nos sólidos</i>	81
	<i>Cálculo de rendimentos nos licores</i>	82
	ANEXO 2 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS	84

Índice de Figuras

Figura 1.1 Consumo energético mundial: (Eurostat, 2009)	2
Figura 1.2 Integração da via bioquímica e termoquímica numa biorrefinaria e principais produtos de valor acrescentado produzidos.....	3
Figura 1.3 Estrutura dos materiais lenhocelulósicos (adaptado de [Smith, 2009])	4
Figura 1.4 Esquema ilustrativo de uma molécula de hemicelulose genérica (adaptado de [Saha,2003]).....	6
Figura 1.5 Estrutura da lenhina.	6
Figura 1.6 Evolução da produção e consumos mundiais de azeite (adaptado de [Conselho Oleícola Internacional (COI), 2011])	8
Figura 1.7 Sistema de três fases (adaptado de [Niaounakis <i>et al.</i> , 2006]).....	9
Figura 1.8 Sistema de duas fases (Adaptado de [Niaounakis <i>et al.</i> , 2006])	9
Figura 1.9 Esquema de recuperação de óleo a partir do bagaço de azeitona	11
Figura 1.10 Esquema simplificado do fracionamento dos materiais lenhocelulósicos (adaptado de [Mosier <i>et al.</i> , 2005b]).....	12
Figura 1.11 Divisão do reator de gasificação (Adaptado de [Kinto <i>et al.</i> , 2002])	16
Figura 1.12 Esquema de um gasificador de leito fixo (adaptado de [Kinto <i>et al.</i> , 2002])	23
Figura 1.13 Esquema de um gasificador de leito fluidizado (adaptado de [Kinto <i>et al.</i> , 2002]).	24
Figura 1.14 Esquema de um gasificador de leito fluidizado circulante (adaptado de [van Loo <i>et al.</i> , 2008])	24
Figura 1.15 Esquema de um gasificador de leito por arrastamento (adaptado de [Kivisaari <i>et al.</i> , 2004])	25
Figura 1.16 Gasificador direto (a) e indireto (b)	26
Figura 1.17 Esquema de gasificação. (Adaptado de [E4Tech, 2009])	27
Figura 1.18 Técnicas de tratamento e utilização do gás de síntese (adaptado de [Belgiorno <i>et al.</i> , 2003])	29
Figura 1.19 Fluxograma da Reação de Fisher-Tropsch	30
Figura 1.20 Inter-relação das rotas de valorização termoquímica e bioquímica do bagaço de azeitona extratado proposto neste trabalho	31
Figura 2.1 Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de auto-hidrólise do BAE	33
Figura 2.2 Instalação laboratorial de gasificação	35
Figura 2.3 Diagrama esquemático da instalação de gaseificação utilizada neste trabalho.....	36
Figura 3.1 Perfis típicos de temperatura (■) e pressão (●) para o processo de auto-hidrólise....	46
Figura 3.2 Balanço de massa para o processo de auto-hidrólise.	47

Figura 3.3 Composição elementar da matéria-prima tratada por auto-hidrólise em comparação com a matéria-prima original. Conteúdo em Oxigénio obtido por diferença. Os valores estão reportados em base ssc.	48
Figura 3.4 Efeito da auto-hidrólise do BAE na composição do gás obtido por gasificação (1-850°C)	50
Figura 3.5 Perfis típicos de temperatura (■) e pressão (●) para o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico.....	51
Figura 3.6 Balanço de massa para o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico	51
Figura 3.7 Composição elementar da matéria-prima tratada por hidrólise com ácido sulfúrico em comparação com a matéria-prima original. Conteúdo em oxigénio por diferença. Os valores estão reportados em base ssc.	53
Figura 3.8 Efeito da hidrólise ácida com ácido sulfúrico e do BAE na composição do gás	54
Figura 3.9 Balanço de massa para o processo de hidrólise ácida com ácido acético	55
Figura 3.10 Composição elementar da matéria-prima tratada por hidrólise ácida com ácido acético em comparação com a matéria-prima original. Conteúdo em oxigénio obtido por diferença. Os valores estão reportados em base ssc.	57
Figura 3.11 Efeito do pré-tratamento com ácido acético do BAE na composição do gás.	58
Figura 3.12 Composição da cinza presente na biomassa de BAE e após os diferentes pré-tratamentos.	59
Figura 3.13 Comparação do teor em cinza no BAE e na biomassa obtida após os diferentes pré-tratamentos.	59
Figura 3.14 Efeito dos diferentes pré-tratamentos na composição do gás.	61
Figura 3.15 Teor de alcatrões nos gases obtidos a partir do BAE e da biomassa após os diferentes pré-tratamentos.	62
Figura 3.16 Rendimento em gás obtido por gasificação do BAE e da biomassa obtida nos diferentes pré-tratamentos.	63
Figura 3.17 Efeito do pré-tratamento do BAE na massa volúmica dos gases obtidos.	64
Figura 3.18 Efeito do pré-tratamento do BAE no poder calorífico do gás.....	64
Figura 3.19 Balanço de massa para as diferentes estratégias de pré-tratamento e gasificação ...	65
Figura 3.20 Rendimento energético do gás obtido para as diferentes estratégias de pré-tratamento e gasificação	66

Índice de Quadros

Quadro 1.1 Principais reações químicas que ocorrem durante o processo de gasificação [André <i>et al.</i> , 2005].	18
Quadro 1.2 Principais diferenças entre reatores de leito fixo e leito fluidizado (Adaptado de [Franco, 2009]).	22
Quadro 1.3 Dados bibliográficos dos pré-tratamentos em estudo.	32
Quadro 2.1 Características da instalação laboratorial de gasificação.	35
Quadro 2.2 Condições experimentais do processo de gasificação.	37
Quadro 2.3 Dimensões dos peneiros usados na caracterização granulométrica.	37
Quadro 2.4 Condições de análise para a coluna cromatográfica HPX-87H.	39
Quadro 3.1 Análise granulométrica da matéria-prima.	43
Quadro 3.2 Densidade aparente da matéria-prima.	44
Quadro 3.3 Caracterização macromolecular do BAE.	44
Quadro 3.4 Análise Elementar do bagaço inicial (% ssc).	45
Quadro 3.5 Análise calorimétrica da matéria-prima (BAE - fração 1 - 3,15 mm).	45
Quadro 3.6 Composição química do licor de auto-hidrólise.	47
Quadro 3.7 Composição química da biomassa após o tratamento de auto-hidrólise.	48
Quadro 3.8 Densidade aparente da biomassa após o tratamento por auto-hidrólise.	49
Quadro 3.9 Análise calorimétrica da biomassa após o tratamento por auto-hidrólise.	49
Quadro 3.10 Composição química do hidrolisado obtido por hidrólise com ácido sulfúrico.	52
Quadro 3.11 Caracterização química do BAE após o tratamento de hidrólise ácida com ácido sulfúrico.	52
Quadro 3.12 Densidade aparente do BAE tratado por hidrólise com ácido sulfúrico diluído.	53
Quadro 3.13 Análise calorimétrica do BAE pré-tratado com H ₂ SO ₄ .	54
Quadro 3.14 Caracterização do hidrolisado obtido por hidrólise com ácido acético.	55
Quadro 3.15 Caracterização química do BAE após o tratamento de hidrólise ácida com ácido acético.	56
Quadro 3.16 Densidade aparente do BAE tratado por hidrólise com ácido acético diluído.	57
Quadro 3.17 Análise calorimétrica do BAE pré-tratado com ácido acético.	58

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

A	Massa de amostra
AOS	Arabinoooligossacáridos
Ara	Arabinose
Arn	Arabinano
BAE	Bagaço de Azeitona Extratado
CS	Fator de severidade combinado
Dp	Diâmetro médio de partículas
ER	Razão de equivalência do inglês “ <i>equivalence ratio</i> ”
F	Furfural
GAc	Grupos acetilo
GEE	Gases de Efeito de Estufa
Glc	Glucose
Gn	Glucano
GOS	Glucooligossacáridos
G_v	Caudal volumétrico de gás (L·min ⁻¹)
HAc	Ácido acético
HFor	Ácido fórmico
HLev	Ácido levulínico
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Pressão (do inglês “ <i>High Pressure Liquid Chromatography</i> ”)
LK	Lenhina de Klason
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia (www.lneg.pt)
Log R₀	Fator de severidade
MV	Massa Volúmica do gás de síntese (g/NL)
N/L	Normal por litro
NREL	National Renewable Energy Laboratory (www.nrel.gov)
OS	Oligossacáridos
PCS	Poder Calorífico Superior Teórico (J/NL)
P_H	Massa de hidrolisado
P_{SOL}	Massa de solução
QREN	Quadro de Referência Estratégico Nacional (www.qren.pt)

RIA	Resíduo Insolúvel em Ácido
RLS	Relação Líquido Sólido
SIADEB	Sociedade Ibero-Americana para o desenvolvimento das Biorrefinarias (www.siadeb.org)
S_m	Caudal de alimentação do combustível sólido (g·min ⁻¹)
ssc	Seco e sem cinza
T_{amb}	Temperatura ambiente (20 °C)
UB	Unidade de Bioenergia
UCASUL	União de Cooperativas do Sul, UCRL
UTCAE	Unidade de Tecnologias de Conversão e Armazenamento de Energia
UV	Ultra Violeta
W_a	Fração mássica de cinza do combustível tal qual
W_w	Fração mássica da humidade do combustível tal qual
X_{nD}	Xilano dificilmente hidrolisável
X_{nF}	Xilano facilmente hidrolisável
XOS	Xilooligossacáridos
Xyl	Xilose
Y_S	Rendimento em sólidos

Enquadramento e Objetivos

Este trabalho foi efetuado na Unidade de Tecnologias de Conversão e Armazenamento de Energia (UTCAE) e na Unidade de Bioenergia (UB) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) no âmbito do projeto “RefinOlea – Valorização integrada de Resíduos da Extração de Azeite”, FCOMP-01-0202-FEDER-005450 (2009-2012), projeto em co-promoção com a UCASUL – União de Cooperativas Agrícolas, UCRL Alvito, financiado no âmbito do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico QREN. Este projeto tem como finalidade a valorização da biomassa que se encontra disponível na empresa Mariano Lopes e Filhos/UCASUL como resultado da extração do óleo de bagaço de azeitona.

O presente trabalho tem como principais objetivos:

- Caracterização físico-química do bagaço de azeitona extratado
- Produção sobre condições otimizadas de biomassa pré-tratada
- Caracterização química dos hidrolisados e resíduos sólidos obtidos
- Estudo do impacto dos métodos de fracionamento seletivo na gasificação do material

1 Introdução

1.1 A Biomassa como fonte de energia e de matéria-prima

As emissões produzidas pelos combustíveis fósseis usados para satisfazer as crescentes necessidades energéticas a nível global estão a provocar alterações climáticas perigosas no nosso planeta. É urgente intervir para alcançar um novo equilíbrio que esteja em harmonia com o ambiente e que respeite os direitos das gerações futuras. Para isso é necessário reduzir o consumo de energia e encontrar combustíveis alternativos, menos poluentes, que permitam um desenvolvimento sustentável.

O Plano Nacional de Alterações Climáticas é uma das estratégias nacionais para reduzir as emissões de gases de efeito de estufa (GEE), assumida por Portugal no âmbito do Protocolo de Quioto e outros compromissos no âmbito da União Europeia. Como consequência, nos últimos anos foram efetuados vários investimentos em energias renováveis, de forma a satisfazer o crescimento da procura de energia que remete a um investimento significativo na utilização de fontes renováveis [Ribeiro, 2009].

A bioenergia pode contribuir para a redução da produção de CO₂ fóssil para a atmosfera e consequentemente levar à mitigação do efeito de estufa. Do ponto de vista económico, a bioenergia revela-se ser mais interessante do que outras fontes renováveis de energia; pode gerar combustíveis sólidos, gasosos e líquidos e usar parte da tecnologia criada para os combustíveis fósseis [Goldemberg, 2009]. O desenvolvimento das energias renováveis tem tido uma grande importância na Europa. Especificamente em Portugal, este desenvolvimento apresenta-se como um fator de crescimento da economia e como elemento de grande importância para o desenvolvimento global do país [E4Tech, 2009].

A nível mundial o consumo energético depende muito dos combustíveis de origem fóssil como: o carvão, o gás natural e o petróleo, que representam cerca de quatro quintos da quota mundial (ver figura 1.1).

De forma estratégica de atuação no âmbito da produção de energia elétrica e utilização de biocombustíveis, foram aprovadas a [Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho], e a [Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho], respetivamente sobre a produção de eletricidade a partir de fontes renováveis e sobre a promoção do uso dos biocombustíveis, posteriormente revogadas pela [Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho], que pretende aprofundar a utilização de fontes renováveis de energia.

Vários estudos de investigação científica proporcionaram o desenvolvimento de tecnologias económicas para a exploração da biomassa lenhocelulósica. Os investimentos em energias renováveis, nos últimos anos fizeram de Portugal uma referência mundial neste

domínio, assumiu para 2020 no quadro dos seus compromissos europeus, uma meta de consumo de energia final de 31% a partir de fontes renováveis, sendo uma das mais promissoras.

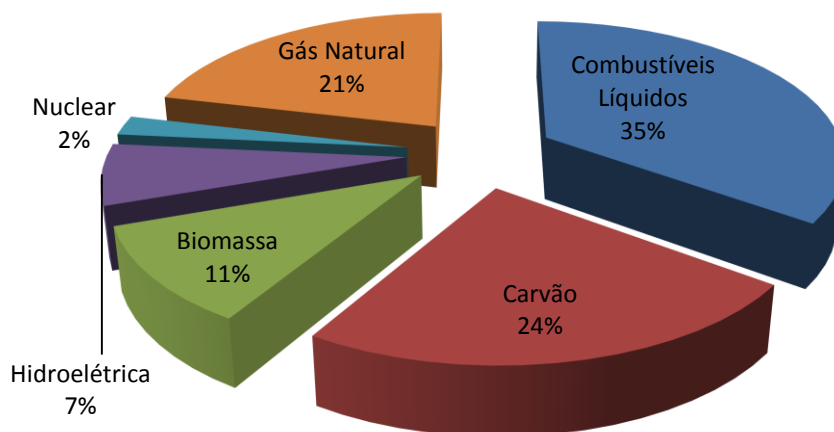


Figura 1.1 Consumo energético mundial: (Eurostat, 2009)

A biomassa apresenta um elevado potencial energético a nível mundial, o seu aproveitamento pode ser efetuado por processos químicos, bioquímicos e termoquímicos, apresentando como objetivo a produção de energia sob diferentes formas: elétrica, mecânica ou calorífica. Um dos aspetos importantes é adequar a tecnologia de conversão ao produto final pretendido [Brito *et al.*, 2010]. A gasificação é um dos processos termoquímicos mais utilizados na conversão da biomassa e um dos que apresenta maior potencial [Demirbas, 2010].

1.1.1 Conceito de Biorrefinaria

A biorrefinaria consiste numa instalação que permite integrar os processos de conversão de biomassa e equipamentos para a produção de combustíveis e energia a partir da biomassa. O conceito de biorrefinaria é análogo às refinarias de petróleo, que produzem combustíveis. As biorrefinarias industriais foram referenciadas como o caminho mais promissor para a criação de uma nova indústria de base biológica (NREL).

A biorrefinaria consiste num conceito global de um sistema de processamento de diferentes matérias-primas onde ocorre a conversão da biomassa em produtos de grande valor económico [Kamm *et al.*, 2004a]. Corresponde a uma instalação industrial que procura a utilização integral da biomassa, de forma sustentável para a produção concomitante de biocombustíveis, energia, materiais e produtos químicos, preferencialmente de valor acrescentado [SIADEB, 2010].

As biorrefinarias representam a chave para o acesso a uma produção integrada de alimentos, rações, materiais e combustíveis do futuro [Kamm *et al.*, 2004a; Kamm *et al.*, 2004b].

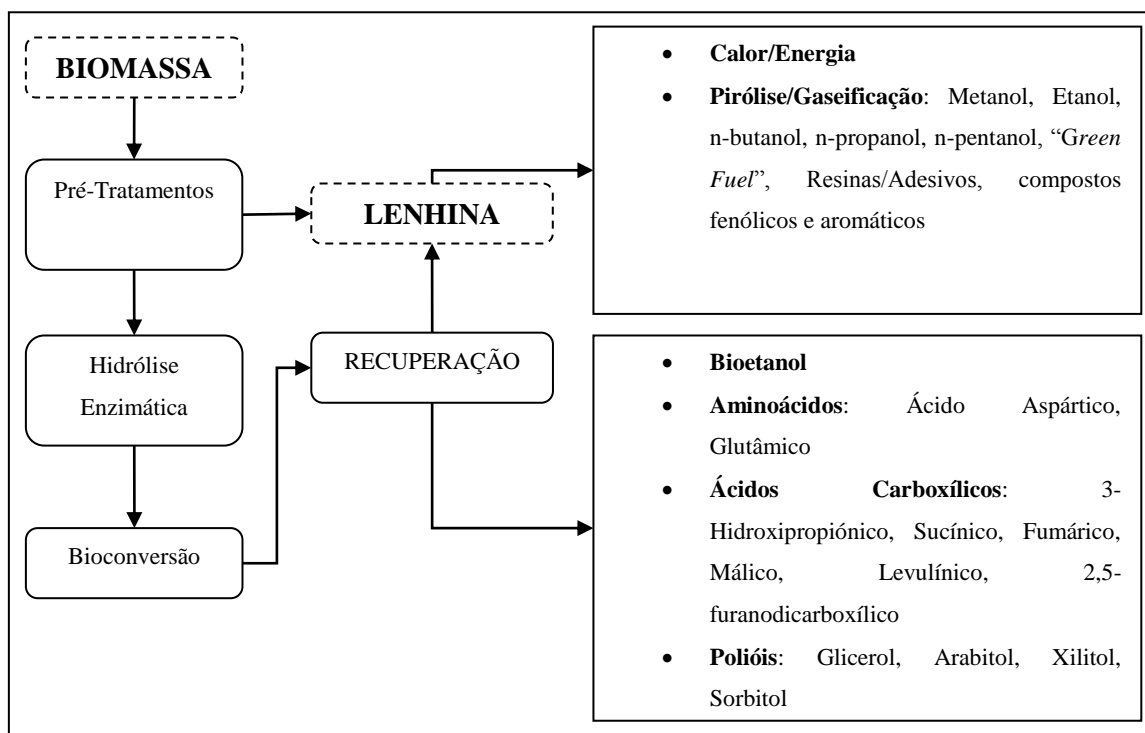


Figura 1.2 Integração da via bioquímica e termoquímica numa biorrefinaria e principais produtos de valor acrescentado produzidos

Estas instalações, sendo já uma realidade emergente em alguns países, necessitam ainda de desenvolvimentos científicos e tecnológico, que lhes permitam ultrapassar as suas atuais limitações, para que possam responder em pleno ao desafio que se lhes coloca: serem o principal motor do desenvolvimento da Bioeconomia, tornando-se verdadeiras instalações industriais ambientalmente sustentáveis e geradoras de emprego e riqueza [SIADEB, 2010].

Nas biorrefinarias são utilizadas diferentes matérias-primas, sendo a biomassa lenhocelulósica a que apresenta um maior rendimento [Kamm *et al.*, 2004a; Kamm *et al.*, 2004b].

1.1.2 A Biomassa Vegetal

A biomassa vegetal é definida de forma geral como toda a matéria orgânica que se origina a partir da fotossíntese. A biomassa é utilizada em várias aplicações energéticas, incluindo biocombustíveis. É considerada a quarta maior fonte de energia no mundo a seguir ao carvão, petróleo e gás natural, a qual fornece cerca de 14% do consumo mundial de energia primária [Saxena *et al.*, 2009].

A biomassa é uma matéria-prima não homogénea, cuja composição contém principalmente carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, encontrando-se também presente o enxofre em menores proporções. São incluídos como tipos de biomassa os resíduos agrícolas como: palha de arroz e outros cereais, bagaço de azeitona, resíduos florestais e madeira [Prims, 2005]. Estes resíduos podem ser utilizados na indústria de forma a serem valorizados energeticamente através de tecnologias como a gasificação. No entanto, na utilização de biomassa para processos de produção de energia, são verificados problemas devido ao elevado teor de humidade, baixa densidade, o que leva a um aumento de custos [Franco, 2009].

A conversão da biomassa como matéria-prima depende das suas propriedades químicas e físicas. A biomassa vegetal é fundamentalmente constituída por celulose, hemicelulose e lenhina.

1.1.3 Composição dos Materiais lenhocelulósicos

Os materiais lenhocelulósicos são as principais fontes da biomassa, compreendem cerca de metade do material vegetal produzido pela fotossíntese e representam um recurso abundante e renovável facilmente disponível. São essencialmente constituídos por três tipos de polímeros: celulose, hemicelulose e lenhina. A biomassa lenhocelulósica, é considerada como o potencial redutor da dependência do petróleo, devido ao baixo valor económico e por ser constituída por macromoléculas ricas em carbono e hidrogénio e com elevado potencial energético [Fengel *et al.*, 1983].

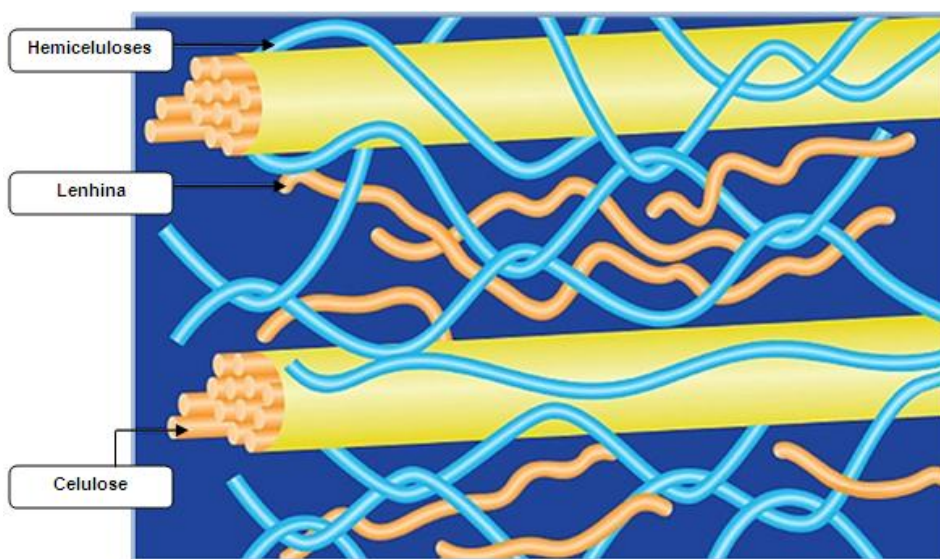


Figura 1.3 Estrutura dos materiais lenhocelulósicos (adaptado de [Smith, 2009])

1.1.3.1 *Celulose*

A celulose é a substância que forma a maior parte das paredes celulares das plantas e é provavelmente o composto orgânico mais abundante na Terra.

A celulose é um homopolissacárido, constituído por monómeros de glucose que estabelecem entre si ligações glicosídicas β -1,4, que dão origem a longas cadeias rijas e lineares, com um grau de polimerização médio compreendido entre 800 e 10000 [Grayson *et al.*, 2001]. Estas cadeias associam-se estabelecendo interações por ligações por ponte de hidrogénio a nível intra e intermolecular. Esta estrutura faz com que a celulose tenha tendência para formar cristais que a tornam insolúvel em água e na maior parte dos solventes orgânicos [Laureano-Perez *et al.*, 2005].

O grau de cristalinidade da celulose depende da sua origem e do processo utilizado para a sua obtenção. A celulose de algodão apresenta cerca de 70% de cristalinidade possuindo cadeias mais ordenadas, enquanto a celulose presente nas árvores, apresenta 40% de cristalinidade [Pereira *et al.*, 2003].

1.1.3.2 *Hemiceluloses*

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são heteropolissacáridos de composição variável que apresentam diferenças quanto à sua estrutura, composição das cadeias laterais e distribuição das ligações glicosídicas, em função da sua origem biológica [Pereira *et al.*, 2003]. Estas macromoléculas encontram-se associadas à celulose nas paredes celulares [Ebringerová *et al.*, 2005]. São compostas usualmente por pentoses (β -D-xilose, α -L-Arabinose), hexoses (β -D-Manose, β -D-Glucose, α -D Galactose) e ácidos urónicos (ácidos α -D-Glucurónico, α -D-4-O-Metilgalacturónico, α -D-Galacturónico), podendo também estar presentes açúcares como α -L-Ramnose e α -L-Fucose. Parte dos grupos hidroxilo podendo ser substituídos por grupos acetilo [Saha, 2003]. São geralmente ramificadas. As hemiceluloses são mais facilmente hidrolisada em comparação com a celulose devido à sua natureza, ramificada e amorfa [Mosier *et al.*, 2005a].

As hemiceluloses classificam-se em classes: por exemplo, xilanos, mananos, β -glucanos ou xiloglucanos, com base nos monómeros que se apresentam em maior abundância [Ebringerová *et al.*, 2005], apresentando, respetivamente, na sua composição monossacáridos como a xilose, manose, e glucose e xilose.

Os xilanos são as hemiceluloses mais abundantes, que representam 20-30% da biomassa das madeiras folhosas e plantas herbáceas, que se encontram largamente disponíveis em resíduos florestais agrícolas e industriais. Quanto à sua estrutura, a cadeia principal é constituída por unidades de β -D-Xilopirranose com ligações glicosídicas β -1,4. As hemiceluloses deste grupo podem também ter arabinose, ácido glucurónico, acético, ferúlico e p-cumárico [Saha, 2003].

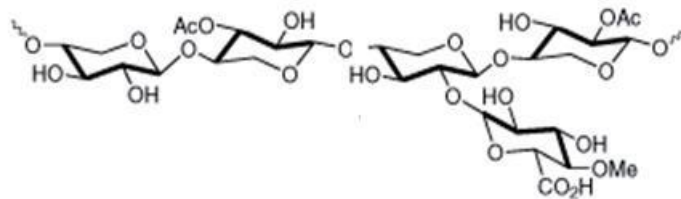


Figura 1.4 Esquema ilustrativo de uma molécula de hemicelulose genérica (adaptado de [Saha,2003])

1.1.3.3 Lenhina

A lenhina é o terceiro polímero mais abundante na natureza. Está presente nas paredes celulares vegetais conferindo suporte, impermeabilidade e resistência contra os ataques microbianos e stress oxidativo. Apresenta-se como um polímero amorfo, formado por unidades de fenilpropano que se mantêm unidas por ligações éter [Fengel *et al.*, 1983]. A lenhina é considerada como a substância que une os diferentes componentes lenhocelulósicos da biomassa sendo insolúvel em água [Fengel *et al.*, 1983; Hendriks *et al.*, 2009].

Devido à sua estreita associação com microfibrilas de celulose, a lenhina tem sido identificada como um impedimento para a hidrólise enzimática e microbiana da biomassa [Avgerinos *et al.*, 1983]. Diferentes matérias-primas contêm uma quantidade diferente de lenhina que deve ser removido através de pré-tratamento para melhorar a digestibilidade da biomassa [Brownell *et al.*, 1987] caso se pretenda a sua valorização na plataforma bioquímica das biorrefinarias. Pelo contrário, esta fração é a fração mais importante no ponto de vista termoquímico pois o seu conteúdo energético é o mais elevado entre estes três constituintes, sendo próximo do carvão [Hamelinck *et al.*, 2005; Wright *et al.*, 2006]

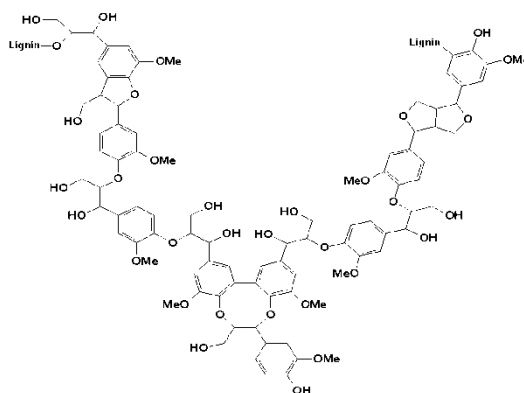


Figura 1.5 Estrutura da lenhina.

Na deslenhificação, a interrupção da estrutura da lenhina ocorre no interior das células existindo uma maior acessibilidade das enzimas celulolíticas às fibras de celulose. Apesar de alguns pré-tratamentos de deslenhificação poderem não resultar numa remoção física da lenhina, as alterações da estrutura pode ser suficiente para aumentar a digestibilidade enzimática. A biomassa pré-tratada torna-se mais facilmente manuseada do que sem qualquer tipo de tratamento prévio, apesar de conter aproximadamente a mesma quantidade de lenhina. Por outro lado, a remoção da lenhina apresenta-se como um fator bastante significativo na vertente económica, permitindo a obtenção de produtos de potencial valor acrescentado [Brownell *et al.*, 1987].

A nível biológico, os principais responsáveis da degradação da lenhina são as peroxidases. Estas enzimas, maioritariamente de origem fúngica têm a capacidade de destabilizar a estrutura da lenhina [Knežević *et al.*, 2013].

1.2 O Bagaço de azeitona extratado como matéria-prima para a biorrefinaria

1.2.1 O sector do azeite

O sector do azeite e do processamento da azeitona é considerado de grande importância do ponto de vista alimentar. O olival é uma cultura que apresenta como contributo ambiental o fator paisagístico, a ocupação de regiões importantes e de regiões desfavorecidas do território nacional e a introdução de práticas favoráveis ao ambiente, como a prática da agricultura biológica, a implementação de novos métodos de extração, melhorias no armazenamento do azeite e na eliminação dos resíduos.

Como principal obstáculo no sector ambiental da produção de azeite, apresenta-se a produção de águas rússas, de bagaço de azeitona com diferentes teores de humidade e de resíduos que resultam da manutenção das operações de limpeza e da lavagem das azeitonas [Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007].

1.2.1.1 *Produção mundial de Azeite*

A bacia do Mediterrâneo é responsável por cerca de 96% da produção mundial de azeite, equivalente a 3013 mil toneladas. Cerca de 79% desta produção correspondendo a 2357 mil toneladas foi efetuada pelos estados membros da União Europeia e 21% é da responsabilidade de países como a Tunísia, Marrocos a Argélia, Síria e a Turquia. A Espanha apresenta-se como o maior produtor (34%), produzindo um terço da produção mundial, em 2º lugar apresenta-se a Itália (29%), em 3º a Grécia com (14%). Portugal posiciona-se em 8º lugar, a par com vários países como a Argélia e a Jordânia. Apesar de apresentarem valores pouco significativos contribuem também para a produção de azeite, a Eslovénia e o Chipre [Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007].



Figura 1.6 Evolução da produção e consumos mundiais de azeite (adaptado de [Conselho Oleícola Internacional (COI), 2011])

1.2.2 Tecnologias de produção de Azeite

São várias as tecnologias de produção de azeite. As principais são descritas seguidamente.

1.2.2.1 Sistema clássico

Neste sistema submete-se a massa a uma determinada pressão, de forma a separar o mosto oleoso (mistura de azeite e água), que posteriormente se deixa decantar, para se obter por diferença de densidade o azeite.

Devido à necessidade em aumentar a produção e rendimentos, na década de 70 surgiu um novo sistema de extração contínuo designado por sistemas de três fases.

1.2.2.2 Sistemas de três fases

Consiste na separação do azeite da água e do bagaço ou resíduo sólido constituído por pele, caroço e polpa. Adiciona-se água à azeitona batida e passa-se esta mistura através de uma centrifugadora horizontal onde ocorre a separação da parte sólida do mosto oleoso. A seguir o mosto passa por uma centrifugadora vertical onde é separado o azeite da água de vegetação. O processo tradicional de prensas produz geralmente azeite de alta qualidade, devido às baixas temperaturas utilizadas na extração. Contudo, a qualidade do azeite depende muito das condições higiénicas do lagar, se a prensa não estiver corretamente limpa, o azeite irá entrar em contacto com substâncias já oxidadas, diminuindo assim a sua qualidade organolética.

Este sistema apresenta elevados custos em termos de mão-de-obra, de materiais de filtro (capachos) e produz água-ruça mais concentrada (a quantidade de água-ruça produzida é da ordem dos 0,6 m³ por 1000 kg de azeitona laborada), do que no sistema contínuo de duas fases [diGiovacchino *et al.*, 1994].

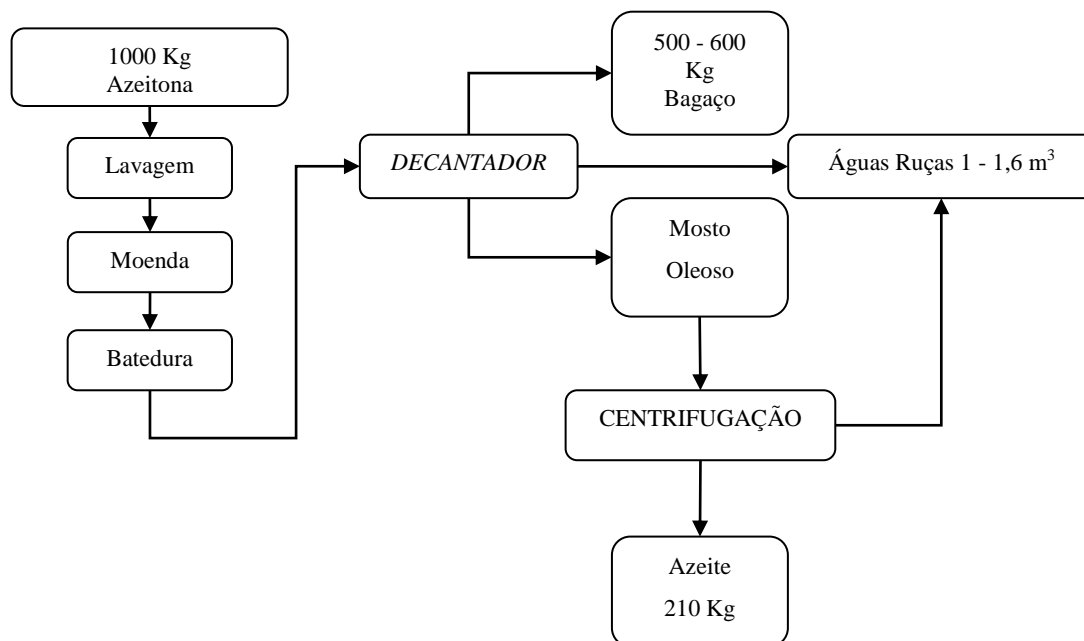


Figura 1.7 Sistema de três fases (adaptado de [Niaounakis *et al.*, 2006])

1.2.2.3 Sistema de duas fases

O sistema de duas fases é semelhante ao sistema anterior (sistema de três fases), no entanto, a água existente é eliminada com a fase sólida, este sistema apresenta como vantagem em relação ao sistema de três fases a produção de azeite com maior teor em antioxidantes (por exemplo, polifenóis). Este sistema em termos ambientais não é completamente inócuo, uma vez que se produz bagaço mais húmidos quando comparado com os sistemas anteriores.

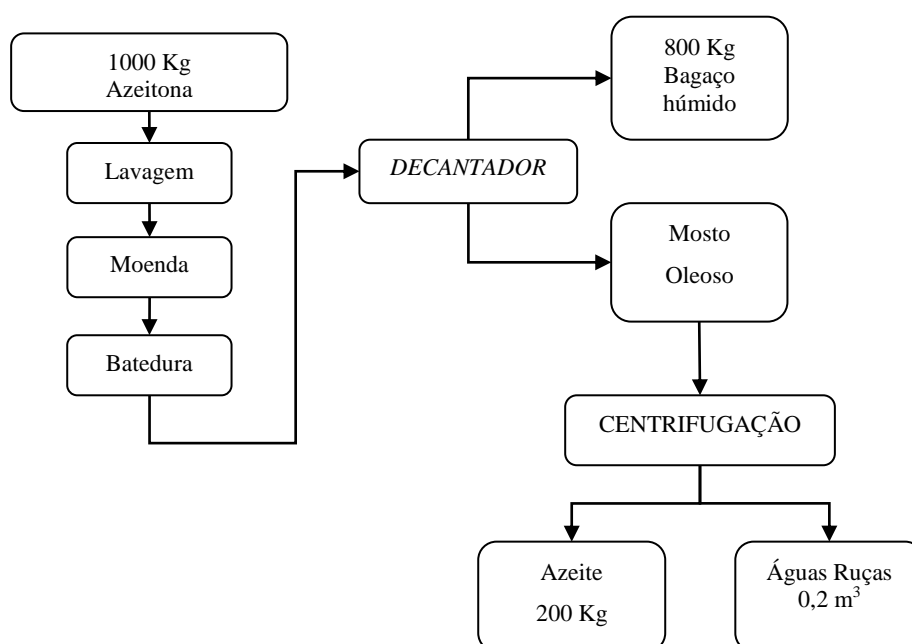


Figura 1.8 Sistema de duas fases (Adaptado de [Niaounakis *et al.*, 2006])

Atualmente devido à implementação do sistema de duas fases e ao desenvolvimento na tecnologia de extração, este sistema permitiu reduzir as perdas de azeite para o bagaço.

Ao longo dos anos, tem-se verificado com o avanço tecnológico uma maior produção de bagaço húmido através dos sistemas contínuos de duas fases, evitando desta forma, a produção de águas russas. Nas regiões do Alentejo e Trás-os-Montes, concentra-se o problema dos bagaços húmidos obtidos em sistemas de duas fases.

1.2.3 Valorização do Bagaço de Azeitona

A maior parte do bagaço produzido é proveniente de lagares de 2 fases. Nestes lagares existem disponíveis os seguintes tratamentos disponíveis à escala industrial [Centre d'Activities Régionales pour la Production Propre, 2000]:

- a) Secagem do bagaço e extração de óleo residual utilizando um extrator a hexano;
- b) Secagem da mistura de bagaços (prensas, das 3 fases e das 2 fases);
- c) 2ª Extração por centrifugação do bagaço com origem dos lagares a duas fases e posterior incineração do bagaço para produção de eletricidade.
- d) Resíduos utilizados para compostagem, pirólise do caroço da azeitona na obtenção de carvão ativado e aditivos alimentares para animais;
- e) Produção de fertilizantes;
- f) Combustão no processo de cogeração elétrica;
- g) Instalações de utilização de bagaço de azeitona

De entre todos estes processos, o primeiro é o mais vantajoso. Devido ao tempo de conservação do bagaço virgem ser reduzido, o mesmo deve ser armazenado em silos, se for utilizado para a extração do óleo. É necessário reduzir o intervalo de tempo entre a saída do lagar e a chegada à instalação de extração, para evitar alterações, devido aos processos de fermentação, hidrólise e oxidação, de forma a obter-se um óleo de acidez reduzida.

Na conservação do bagaço virgem, o principal problema está relacionado com o teor em água e com uma percentagem significativa de gordura. Se for deixado ao ar, o bagaço sofre processos de oxidação, torna-se impróprio para o consumo dos animais [Centre d'Activities Régionales pour la Production Propre, 2000].

1.2.3.1 Processo de extração de óleo de bagaço de azeitona

Em 2001 no Alentejo, o aparecimento da UCASUL (União de Cooperativas do Sul, CRL), ajudou a ultrapassar esta problemática com uma grande unidade de secagem. No entanto, a valorização efetuada ao bagaço obtido, não compensa os custos adicionais que são atribuídos à secagem, sendo necessário arranjar alternativas através de processos de compostagem e utilização direta do bagaço de azeitona nos solos agrícolas. Após o bagaço apresentar uma diminuição em humidade é enviado para as fábricas de extração de óleo de bagaço sendo obtido

o óleo de bagaço e o bagaço extratado, sendo este último utilizado para a queima em caldeiras para a obtenção de energia, enquanto o óleo de bagaço bruto após refinado vai para o mercado como óleo alimentar de bagaço de azeitona [Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007].

A figura seguinte apresenta um esquema simplificado do processo de extração do óleo do bagaço de azeitona.



Figura 1.9 Esquema de recuperação de óleo a partir do bagaço de azeitona

Atualmente, não há quaisquer outras aplicações para o bagaço de Azeitona extratado que não a sua queima. No entanto, a sua utilização como matéria-prima para a biorrefinaria afigura-se como muito interessante, sendo por isso explorada neste trabalho.

1.3 Fracionamento dos Materiais Lenhocelulósicos

Tradicionalmente, o objetivo dos vários processos de pré-tratamento era a remoção da lenhina, a despolimerização parcial das hemiceluloses e a redução da cristalinidade da celulose. Atualmente, considera-se que para se ter uma valorização mais eficiente dos materiais lenhocelulósicos, é necessário o seu fracionamento seletivo, para que ocorra uma separação eficiente dos componentes poliméricos, não permitindo a sua degradação e consequente perda de potencial de valorização.

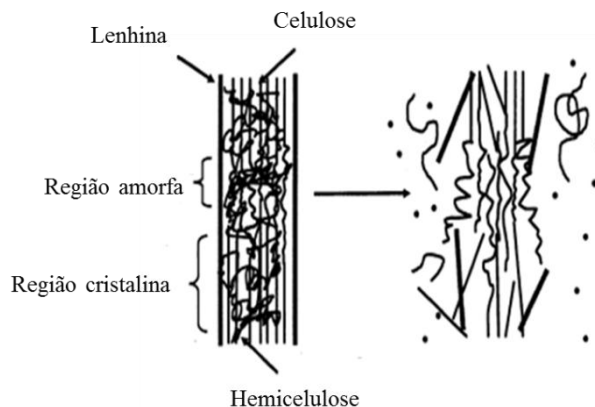


Figura 1.10 Esquema simplificado do fracionamento dos materiais lenhocelulósicos (adaptado de [Mosier *et al.*, 2005b]).

Dependendo do reagente a utilizar, os métodos de hidrólise de polissacáridos podem ser classificados como métodos hidrotérmicos, ácidos (diluídos e concentrados), alcalinos e enzimáticos [Kumar *et al.*, 2009b]. O principal obstáculo a ultrapassar é evitar a formação de subprodutos indesejáveis como ácidos alifáticos e furanos que resultam da degradação de açúcares e de compostos fenólicos.

Dadas as características físicas e químicas da matriz lenhocelulósica são limitados os métodos disponíveis para a obtenção de uma separação seletiva dos seus constituintes. Dos dois polissacáridos, a hemicelulose é a fração mais facilmente hidrolisável, enquanto a lenhina permanece usualmente como resíduo sólido com exceção dos métodos alcalinos ou orgânicos.

No caso da preparação da biomassa para a gasificação, é útil minimizar o seu conteúdo em oxigênio. Sendo assim, os métodos que têm como objetivo a remoção da hemicelulose devem ser preferencialmente estudados.

1.3.1 Métodos hidrotérmicos

Estes métodos baseiam-se na utilização de calor, água ou vapor, distinguindo-se dois métodos: a auto-hidrólise e a explosão com vapor, em que ambos permitem uma solubilização substancial da fração hemicelulósica, não recorrendo a catalisadores ácidos e deixando a celulose mais acessível para uma posterior utilização [Hörmeyer *et al.*, 1988].

1.3.1.1 Auto-hidrólise

O termo “Auto-hidrólise” surgiu para designar o tratamento hidrotérmico como o mecanismo de hidrólise subjacente, [Carrasco *et al.*, 1986; Heitz *et al.*, 1986] que veio explicar como é que os ácidos resultantes da hidrólise dos grupos acetilo e urônicos, presentes nas hemiceluloses, dando principal referência ao ácido acético, catalisavam a hidrólise das ligações entre as hemiceluloses e a lenhina como a hidrólise dos polissacáridos. Este tratamento consiste num processo de água quente comprimida (pressão acima do ponto de saturação) sob condições de temperatura entre 150°C e 230°C variando de segundos a horas.

Neste processo a lenhina não é significativamente solubilizada. A auto-hidrólise apresenta o mesmo mecanismo da hidrólise em meio ácido, dado que ambos os processos são catalisados por íons hidrônio (H_3O^+) provenientes da água por processos de auto-ionização, o que dá origem a uma despolimerização da hemicelulose e à posterior hidrólise das ligações glicosídicas [Carrasco *et al.*, 1986; Heitz *et al.*, 1986].

Numa segunda fase, os íons hidrônio a partir do ácido acético melhoram a velocidade da reação, atuam como catalisadores, apresentando uma maior contribuição do que o processo de auto-ionização. Apesar do seu papel ainda não estar devidamente esclarecido, a origem dos íons hidrônio pode ser devida aos ácidos urónicos. A razão líquido-sólido (LSR) pode variar entre 2 e 100 (w/w), embora os valores mais comuns são próximos de 10 [Garrote *et al.*, 1999; Gírio *et al.*, 2010; van Walsum *et al.*, 1996]. Valores mais altos de LSR são normalmente associados a reatores contínuos. Os ácidos urónicos também podem contribuir para a formação de íons hidrônio [Carvalho *et al.*, 2008; Gírio *et al.*, 2010], mas o seu papel na hidrólise não é ainda completamente compreendido. A recuperação da hemicelulose na auto-hidrólise é relativamente elevada, cerca de 55-84%, em conjunto com níveis baixos de subprodutos potencialmente inibidores, como os compostos fenólicos ou os furanos [Aoyama *et al.*, 1995; Carvalho *et al.*, 2009a; Carvalho *et al.*, 2004; Carvalho *et al.*, 2009b; Moniz *et al.*, 2009].

1.3.1.2 Explosão com Vapor

Neste método, ocorre o tratamento da biomassa com vapor de água saturado. Após o vapor condensar sob o material que foi submetido a um aquecimento, a pressões elevadas e ter decorrido o tempo de operação pretendido, o material é sujeito a uma descompressão súbita no reator o que leva à vaporização da água e á quebra de ligações inter e intra moleculares, provocando uma desagregação da matriz lenhocelulósica. A explosão com vapor em relação ao processo de auto-hidrólise apresenta como desvantagem a degradação parcial da fração hemicelulósica [Sun *et al.*, 2002].

1.3.2 Métodos Ácidos

1.3.2.1 Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida de biomassa lenhocelulósica surgiu em 1819 [Harris *et al.*, 1946]. Pode ser realizada com vários tipos de ácidos, sendo o principal o ácido sulfúrico, mas também estão descritos trabalhos utilizando ácido clorídrico, fluorídrico, fosfórico, ácido nítrico e ácido fórmico. Tanto quanto foi possível pesquisar, não se encontram descritos dados para a utilização de ácido acético. Os processos catalisados por ácidos com base na concentração podem-se dividir com base na concentração em processos com ácidos concentrados e com ácidos diluídos. Os ácidos H_2SO_4 , HCl , são os mais utilizados no tratamento de materiais lenhocelulósicos, sendo favoráveis também para a hidrólise da celulose. No entanto, são ácidos corrosivos e

tóxicos, pelo que são necessários reatores resistentes à corrosão. Após o processo de hidrólise, é recuperado o licor tornando o processo economicamente viável [Peters, 2007; Sievers *et al.*, 1995].

Hidrólise com ácidos concentrados

Os ácidos fortes mais utilizados, são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e o ácido trifluoracético (TFA), embora este último seja menos utilizado que os anteriores. A solubilização dos polissacáridos é efetuada utilizando-se diferentes concentrações, consoante o ácido utilizado: 72% de H₂SO₄, 41% de HCl ou 100% de TFA, sendo este dois últimos mais facilmente de recuperar. Obtém-se da solubilização das hemiceluloses e da celulose um resíduo sólido constituído essencialmente por lenhina. A hidrólise com ácidos concentrados ocorre a temperaturas moderadas, (20-50°C). Os ácidos concentrados, podem atacar as pontes de hidrogénio existentes entre as cadeias de celulose, podendo destruir a sua cristalinidade [Goldstein, 1983; Goldstein *et al.*, 1983; Wright, 1988]. A recuperação dos ácidos é fundamental para a viabilidade económica, uma vez que os custos de neutralização têm dificultado a utilização deste pré-tratamento, tal como os problemas de corrosão também são uma desvantagem adicional. A taxa de degradação dos produtos de formação é afetada por pequenas mudanças de temperatura, inversamente do que ocorre no caso de hidrólise ácida com ácidos diluídos, mesmo a elevadas temperaturas [Gírio *et al.*, 2010].

Hidrólise com ácidos diluídos

O pré-tratamento de materiais lenhocelulósicos por hidrólise com ácido diluído é um dos processos que apresentam maior eficácia, nomeadamente, quando se utiliza ácido sulfúrico. Este processo pode atingir velocidades de reação elevadas e permite uma remoção quase completa e muito seletiva das hemiceluloses, aumentando a eficiência da hidrólise subsequente da celulose. Neste tipo de tratamento, a utilização de temperaturas mais elevadas (maiores do que 130°C) tem vantagens acrescidas ao nível da minimização da formação de potenciais produtos de degradação dos açúcares [McMillan, 1994; Taherzadeh *et al.*, 2008].

Podem ser desenvolvidos processos bietápicos, para a hidrólise sequencial da hemicelulose e da celulose. A hemicelulose é hidrolisada sob condições de temperatura entre (120-190 °C) e na segunda etapa a celulose é hidrolisada sob condições mais severas (200-230 °C). No entanto as temperaturas necessárias para a hidrólise da celulose resultam na decomposição do açúcar, o que pode causar alguma inibição na etapa de fermentação, assim como um rendimento mais baixo de açúcares e de etanol. Os processos de ácido sulfúrico (0,5-1,5%, de temperatura 121 - 160 °C) são os preferencialmente escolhidos para a aplicação industrial, porque atingem rendimentos razoavelmente elevados de açúcar a partir da hemicelulose. O H₂SO₄ é o ácido habitualmente mais utilizado, mas os ácidos HCl, HNO₃, e

H_3PO_4 também podem ser utilizados. Em comparação com a hidrólise de ácido concentrado, este pré-tratamento gera mais produtos de degradação e provocam problemas menores de corrosão nos reatores de hidrólise. O ácido carbónico (H_2CO_3) é especificamente apropriado para as condições de hidrólise mais suaves e sob altas temperaturas e pressão.

1.3.3 Torrefação

Uma alternativa aos métodos anteriores é a torrefação. Este processo corresponde a uma das etapas do tratamento térmico, em que são utilizadas temperaturas entre (225 - 300 °C). Apresenta como objetivo, a produção de um combustível com elevada densidade energética através da decomposição da fração de hemicelulose reativa. A reação ocorre em duas etapas de ativação, atingindo valores de energia de 76,0 kJ / mol e 151,7 kJ / mol. O primeiro passo da reação apresenta um elevado rendimento na obtenção de biomassa sólida, apresentando valores entre (70-88%) em peso, diminuindo com a temperatura, na segunda etapa existe uma perda significativa de peso, cerca de (41%). O passo inicial pode ser representativo em relação à decomposição da hemicelulose, enquanto o segundo é realizado mais lentamente, a reação subsequente representa a decomposição da celulose e carbonização de hemicelulose. Foi representado um modelo cinético deste tratamento que é aplicado para analisar as condições do processo industrial, nomeadamente a temperatura, o tempo de residência e o tamanho da partícula [Prims, 2005].

Ao contrário dos métodos descritos anteriormente este processo não permite recuperar as hemiceluloses.

1.4 Gasificação

A conversão termoquímica da biomassa tornou-se uma das grandes opções tecnológicas como alternativa aos combustíveis de fontes de origem fóssil. Nos processos termoquímicos, a biomassa é convertida em gases, que são utilizados para a produção de produtos químicos de interesse, calor e eletricidade. Entre os principais processos de aproveitamento energético da biomassa encontram-se a: combustão, pirólise e gasificação. A gasificação é uma das tecnologias de conversão termoquímica da biomassa e resíduos, com a utilização de uma fonte renovável sendo bastante promissora para a independência energética [Basu, 2010].

A gasificação consiste na conversão da biomassa num gás combustível, em que a biomassa é submetida a elevadas temperaturas na presença de quantidade moderada de oxigénio para evitar uma combustão completa [Basu, 2010]. É um processo de conversão termoquímico de combustíveis sólidos em gasosos utilizando vapor e oxigénio em quantidades inferiores à estequiometria [Brito *et al.*, 2010]. A gasificação caracteriza-se como a conversão da biomassa numa atmosfera de vapor ou de ar, na produção de um gás de médio ou baixo poder calorífico [Kinto *et al.*, 2002]. No processo de gasificação ao utilizar-se o ar, obtém-se um gás pobre para

a produção de eletricidade e vapor de água, se for utilizado o oxigênio puro obtém-se um gás de síntese que pode ser posteriormente transformado num combustível líquido. A matéria-prima geralmente utilizada consiste em materiais ricos em carbono como o carvão, a madeira e outros tipos de biomassa [Basu, 2010].

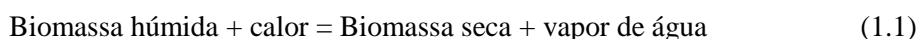
1.4.1 Fases de Gasificação

O processo de gasificação de biomassa ocorre em três fases: 1) secagem da matéria-prima, 2) pirólise para a produção de matéria volátil e de carvão e 3) gasificação com a formação de gases como CO₂, H₂, O₂ e vapor e água [Franco, 2009].

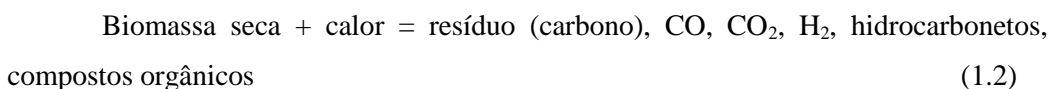
A localização das diferentes fases depende do movimento do ar e do combustível, estão diferenciadas pela variedade de reações e de variações de temperatura. Cada uma das diferentes zonas depende da composição química da matéria-prima, do teor de humidade e do tamanho de partículas, do agente de gasificação e da temperatura [Sadaka, 2010]:

1ª Fase: Secagem

A secagem corresponde à primeira etapa de um processo de gasificação e tem como objetivo remover a humidade da biomassa.



2ª Fase: Pirólise



3ª Fase: Gasificação

Zona de Combustão ou Oxidação:

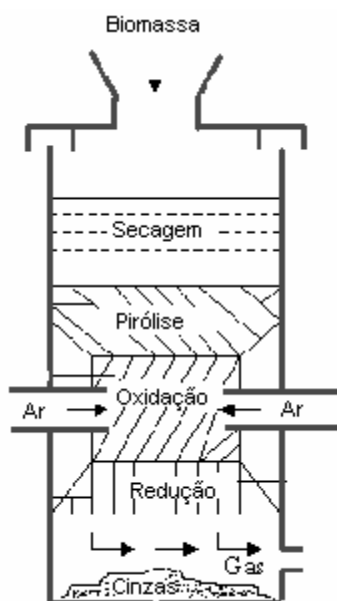
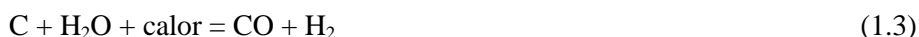


Figura 1.11 Divisão do reator de gasificação (Adaptado de [Kinto *et al.*, 2002])

A zona de secagem apresenta-se numa região de temperaturas baixas, acima da zona de pirólise. Nesta zona não ocorrem reações químicas, não se verifica a decomposição química do combustível. A taxa de secagem depende da temperatura e do teor de humidade do gás sendo removida do combustível na forma de vapor de água, tal como área da superfície externa do material de alimentação.

Na zona de pirólise ocorre transferência de calor a partir da zona de redução das regiões quentes adjacentes, provocando a desvolatilização do material de alimentação. A taxa de aumento da temperatura é controlada pela transferência de calor. O rápido aumento da temperatura que pode atingir os 400°C, é justificada pela diferença significativa de temperatura que existe entre o material de alimentação em relação aos gases frios e quentes, e pode provocar quebra de algumas ligações no material orgânico utilizado como combustível. São libertados produtos como metanol, ácido acético, hidrocarbonetos, matérias voláteis e alcatrões podem apresentar 50% da massa inicial em materiais como a madeira. Estes produtos dependem da temperatura da zona, da taxa de aquecimento, da composição e estrutura dos catalisadores quando utilizados.

A zona de oxidação ou de combustão corresponde à entrada do agente oxidante, o oxigénio, o qual se vai combinar com o carbono do combustível, dando origem a dióxido e monóxido de carbono, o vapor de água é obtido se existir hidrogénio presente nesta zona, e resulta da combinação deste com o oxigénio. A substância combustível de um sólido é composta principalmente por carbono, hidrogénio e oxigénio. A reação de combustão é uma reação exotérmica, a temperatura aumenta até que a taxa de perda de calor seja igual à taxa de ganho de calor gerado pela combustão [Franco, 2009; Sadaka, 2010].

Na zona de redução encontram-se reações definidas como reações de redução destacando-se por apresentarem um papel de grande significado no processo de gasificação. Estas reações são responsáveis pela conversão de gases incombustíveis obtidos na zona de combustão em produtos combustíveis. As reações são endotérmicas, sendo a reação mais importante que ocorre nesta etapa a reação que dá origem ao monóxido de carbono pela combinação do carbono com o dióxido de carbono [Franco, 2009]. No Quadro 1.1 estão apresentadas as principais reações de gasificação [André et al., 2005].

Quadro 1.1 Principais reações químicas que ocorrem durante o processo de gasificação [André *et al.*, 2005].

Designação	Mecanismo	ΔH (kJ/mol)
Oxidação	$C_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-392,5 (1.4)
	$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$	-110,5 (1.5)
Reação de Boudouard	$C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	172,0 (1.6)
Gás de água-primária	$C_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	131,4 (1.7)
Gás de água secundária	$C_{(s)} + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2$	90,4 (1.8)
Metanação	$C_{(s)} + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74,6 [†] (1.9)
“Water-gas shift”	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,0 (1.10)
“Steam Reforming”	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	205,9 [†] (1.11)
	$CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4 H_2$	164,7 [†] (1.12)
	$C_n H_m + n H_2O \rightleftharpoons n CO + (n + m/2) H_2$	210,1 ^{†‡} (1.13)
	$C_n H_m + n/2 H_2O \rightleftharpoons n/2 CO + (m-n) H_2 + n/2 CH_4$	4,2 ^{†‡} (1.14)
CO ₂ “Reforming”	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2 H_2$	247,0 [†] (1.15)
	$C_n H_m + n CO_2 \rightleftharpoons 2n CO + m/2 H_2$	292,4 ^{†‡} (11.6)
	$C_n H_m + n/4 CO_2 \rightleftharpoons n/2 CO + (m-3n/2) H_2 + (3n/4) CH_4$	45,3 ^{†‡} (1.17)
H ₂ “Reforming”	$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-205,9 [†] (1.18)

1.4.2 Propriedades dos materiais a gasificar

As propriedades da biomassa e dos materiais a gasificar que podem afetar o processo de gasificação são: o teor em humidade, a composição elementar, o teor de carbono fixo e voláteis, o conteúdo em cinza, em metais alcalinos a densidade e o poder calorífico.

Teor em humidade

O teor de humidade corresponde à quantidade de água presente na biomassa. O processo de conversão de biomassa é afetado pela humidade da biomassa, uma vez que esta consome o calor por vaporização, o que faz diminuir o valor calorífico do biocombustível.

A humidade é uma das propriedades bastante significativas da biomassa, uma vez que tem influência no valor energético do combustível. Um teor de humidade elevado implica a utilização de

mais energia, leva a um processo de secagem mais lento e à eliminação da água, desta forma o processo térmico fica mais dispendioso e menos eficiente [Demirbas, 2004]

Teor em cinza

A cinza corresponde a resíduos sólidos inorgânicos que são libertados após a conversão da biomassa. Na sua composição podemos encontrar sílica, alumínio, ferro, cálcio e em pequenas quantidades magnésio, titânio, sódio e potássio. O teor de cinza da biomassa é normalmente reduzido, mas contém metais alcalinos, como potássio, halogéneos e cloro. A aglomeração destes componentes pode levar a incrustações e corrosão em caldeiras ou em gasificadores [Mettanant et al., 2009].

Massa volúmica

A massa volúmica é uma das características da biomassa expressa em massa por unidade de volume, afeta os custos de transporte, armazenamento, o manuseamento da matéria-prima em estudo até ao processo de conversão termoquímica.[McKendry, 2002].

Matéria volátil e Carbono fixo

O teor em matéria volátil e carbono fixo é efetuado através de uma análise próxima do combustível. A biomassa apresenta cerca de 50% de matéria volátil e 10% de carbono fixo, predominando as matérias voláteis.

Poder Calorífico

O poder calorífico corresponde a uma das características fundamentais na avaliação do potencial energético de um combustível. O poder calorífico de cada combustível é função da sua composição química [Brand et al., 2010a; Brand et al., 2010b; Brand et al., 2011] e representa-se em (kJ/kg).

Pode ser classificado como poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico Inferior (PCI). O poder calorífico superior é definido como a quantidade de energia libertada pela combustão completa de uma unidade de combustível a volume constante, na qual a água formada durante o processo é condensada e o calor resultante da vaporização é recuperado. Enquanto o poder calorífico Inferior contabiliza também a energia necessária para vaporização da água contida na biomassa [Brand et al., 2010b].

1.4.3 Tecnologias de Gasificação

A composição do gás resultante do processo de gasificação depende de condicionantes como: agentes de gasificação (ar, oxigénio, vapor de água), condições operacionais e matéria-

prima. Classifica-se o gás obtido pela sua composição e pelo seu teor calorífico, distinguindo-se gases de poder calorífico baixo, médio ou elevado [Franco, 2009].

O ar é um dos agentes de gasificação, o fornecimento limitado de ar é limitado com uma razão de equivalência de 0,25. O gás obtido utilizando o ar como agente de gasificação caracteriza-se por estar diluído em azoto e por ser um gás de baixo poder calorífico de baixa energia 3,5-7,8 MJ/Nm³. Apresenta na sua composição principalmente o hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono metano e outros hidrocarbonetos gasosos e azoto no ar atmosférico [Sadaka, 2010].

No processo de gasificação em que o ar é o agente de gasificação, é produzido um gás com poder calorífico baixo adequado para caldeiras, motores de combustão interna e motores a turbina, mas não para o transporte por oleoduto devido à sua baixa densidade energética. Na gasificação com ar, a eficiência do gás frio, que descreve o valor de aquecimento do fluxo de gás em relação ao fluxo de biomassa é geralmente 70% [Basu, 2010].

Quando a quantidade de ar não é suficiente para o processo de gasificação, será necessário fornecer ao gasificador uma quantidade de calor favorável à manutenção da temperatura.

Quando é utilizado oxigénio em vez de ar, o gás produzido apresenta um médio poder calorífico, tendo como vantagens um transporte económico em longas distâncias podendo ser distribuído em sistemas de redes já existentes, para ser usado para geração de energia / calor. ou para ser utilizado como gás de síntese, podendo ser usado para a produção de metanol, H₂, gasolina e outros produtos. Contudo, a utilização de oxigénio ou ar enriquecido em oxigénio faz aumentar os custos de produção [Sadaka, 2010]. Como soluções técnicas tem sido proposto que o calor do processo seja gerado exteriormente ao reator sendo fornecido através de um material inerte que circula entre o gasificador e a câmara de combustão e que o aquecimento do gasificador se processe exteriormente [Franco, 2009].

A utilização do vapor como agente de gasificação requer uma fonte externa de calor. Também é usual uma mistura de vapor e ar como agente de gasificação. O vapor pode reagir com o monóxido de carbono para a produção de hidrogénio e dióxido de carbono, segundo uma reação designada por “water-gas shift” [Sadaka, 2010].

O fornecimento de vapor como agente de gasificação, faz aumentar a pressão parcial de H₂O no interior da câmara de gasificação, que favorece a produção de gás, através das reações de “reforming” do metano e de outros hidrocarbonetos (reações 8 a 11), levando ao aumento de

H₂. No entanto, a temperatura de gasificação deve ser suficientemente alta (acima de 750-800 °C) para ocorrer a reação de reforma do vapor de água e para as reações de gás serem favoráveis. A razão (S/B) conduz a uma maior eficiência de conversão de biomassa [Kumar et al., 2009a].

Taxa de fluxo do ar (razão de equivalência, ER ou velocidade superficial, SV):

A razão de equivalência (ER) e velocidade superficial (VS) caracterizam o processo de gasificação. O parâmetro ER corresponde à razão entre a quantidade de oxigênio utilizada e a quantidade estequiométrica necessária para a combustão completa da biomassa, que indica a extensão da combustão parcial. A SV é a razão entre o fluxo de ar e a área da seção transversal do gasificador, sendo o ER e SV diretamente proporcionais ao fluxo de ar ou de oxigênio. O fluxo de ar influencia os produtos de gasificação, fornecendo o oxigênio para a combustão de oxigênio e promovendo a fluidização no caso do leito fluidizado. Através da quantidade de ar fornecido, a taxa de fluxo de ar controla o grau de conversão do processo de gasificação e afeta a temperatura de gasificação.

Taxas de fluxo de ar superiores, resultam em temperaturas elevadas que levam a uma conversão de biomassa superior e a um reduzido tempo de residência. No entanto um elevado grau de combustão leva a um decréscimo do teor de energia do gás obtido, uma vez que parte da energia da biomassa é consumida durante a combustão. Vários autores relataram um aumento nos rendimentos de gás com o aumento da ER (de 0,0 a 0,45), segundo [Kumar et al., 2009a], um aumento na razão de equivalência dos valores de 0,20 para 0,45, significa um aumento na produção de gás, mas observou-se uma diminuição do poder calorífico do gás e uma redução nos teores de H₂, CO, CH₄ e C_nH_m e alcatrões.

Os resultados contraditórios observados sobre os efeitos da ER sobre o conteúdo de H₂, CO e CH₄, demonstraram que as composições percentuais dos gases individuais dependem tanto do rendimento de gases individuais, como do rendimento do gás em geral. Se o aumento do rendimento global do gás é superior ao aumento do rendimento do gás individual, então a composição percentual de gás individual diminui, embora o rendimento de gás individual possa ter aumentado. O efeito da razão de equivalência sobre a composição do produto gasoso depende também de outros fatores, tais como temperatura e vapor de água para a proporção de biomassa.

Durante o processo de gasificação usando vapor como agente de oxidação a temperaturas elevadas, o rendimento de H₂ é mais significativo do que o aumento do rendimento de gás, o que resulta num aumento do teor de H₂ [Kumar et al., 2009a].

Efeito da Temperatura na Gasificação

A temperatura de gasificação é um dos fatores mais influentes que afetam a composição do gás e as suas propriedades. Elevadas temperaturas resultam no aumento da produção de gás devido a uma maior eficiência de conversão. Uma vez que, as reações de gasificação ocorrem ao mesmo tempo, o conteúdo e os rácios de H₂, CO, CO₂ e CH₄ no gás são afetadas pela temperatura e pressão parcial dos reagentes. Com temperaturas acima de 750-800 °C, as reações endotérmicas de produção de H₂ (reforma de vapor e água-gás) resultam no aumento do teor de H₂ e numa diminuição no conteúdo de CH₄ com um aumento da temperatura. Para temperaturas acima de 850-900 °C, predominam tanto as reações de “reforming” de vapor (8-11) como na reação de Boudouard (3), resultando no aumento do teor de CO. Temperaturas elevadas também contribuem para a destruição dos alcatrões, levando a uma diminuição do seu teor e a um aumento no rendimento do gás [Kumar et al., 2009a].

1.4.4 Gasificadores de biomassa

Os gasificadores podem ser agrupados de acordo com o seu estado de desenvolvimento, conforme estão direcionados na produção de calor, de energia e consequentemente combustão dos gases associados, ou conforme o agente de gasificação.

Tipos de gasificadores:

- Gasificador de leito fixo
- Gasificador de leito fluidizado: borbulhante ou circulante
- Gasificador por arrastamento

Quadro 1.2 Principais diferenças entre reatores de leito fixo e leito fluidizado (Adaptado de [Franco, 2009]).

Tipo de reatores	Leito Fixo	Leito Fluidizado
Tipo de biocombustível	Sólido	Sólido
Granulometria (mm)	5-50	0,5-5
Tempo de Residência do Combustível (min)	15-30	56
Temperatura de Saída do Gás (°C)	400-500	700-900

1.4.4.1 Gasificador de leito fixo

A designação de leito fixo deve-se a ser constante em condições estacionárias. Pode-se dividir em três tipos: contracorrente (updraft), equicorrente (“downdraft”) e correntes cruzadas (“crossdraft”). Estes gasificadores apresentam características diferentes em relação à operação e emissões de alcatrões [Franco, 2009]

A escala de gasificadores de leito fixo são na maioria pequenas, a biomassa é alimentada pelo topo e vai passando pelos seguintes processos: secagem, pirólise, carbonização, gasificação e combustão. É retirado o gás produzido do topo e a cinza do fundo do reator, para evitar a fusão da cinza é introduzido ar e vapor ajudando a conversão do combustível carbonizado.

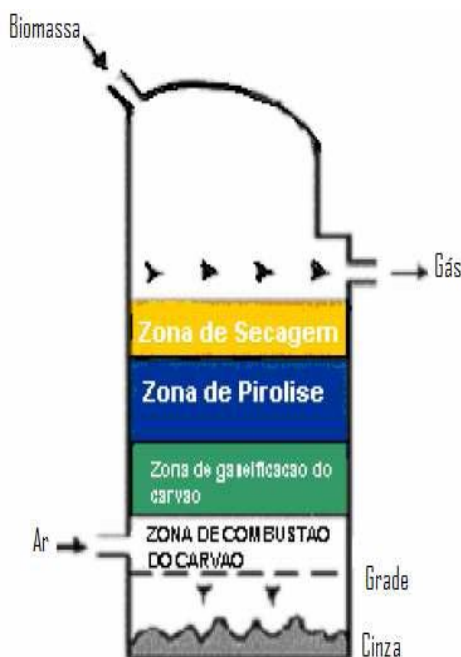


Figura 1.12 Esquema de um gasificador de leito fixo (adaptado de [Kinto *et al.*, 2002])

1.4.4.2 Gasificador de leito fluidizado borbulhante

O gasificador de leito fluidizado foi desenvolvido para solucionar problemas relacionados com o teor de cinza, em materiais a gasificar e para melhorar a eficiência da gasificação, uma vez que a eficiência do reator de leito fluidizado apresenta uma eficiência superior à do reator de leito fixo, cerca de cinco vezes maior [Basu, 2010; Kinto *et al.*, 2002]).

Neste reator podem ser utilizados diferentes tipos de combustíveis devido à sua flexibilidade. Os processos de secagem, pirólise e gasificação ocorrem em simultâneo. Caracteriza-se por apresentar temperatura constante em todo o reator, um coeficiente de transferência de calor elevado e emissão reduzida de produtos poluentes [Franco, 2009].

Num gasificador de leito fluidizado utiliza-se um material como meio fluidizante, normalmente areia que arrasta consigo a biomassa, permitindo um maior contacto entre a biomassa e o elemento oxidante, como se pode exemplificar na Figura 12 para uma alimentação contínua de biomassa e de areia (distribuidor de calor).

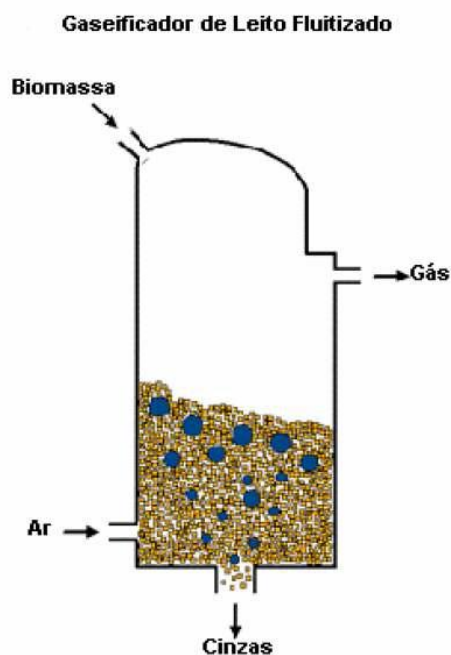


Figura 1.13 Esquema de um gaseificador de leito fluidizado (adaptado de [Kinto *et al.*, 2002])

1.4.4.3 Gasificador de leito fluidizado circulante

A figura seguinte apresenta um esquema gaseificador de leito fluidizado circulante.

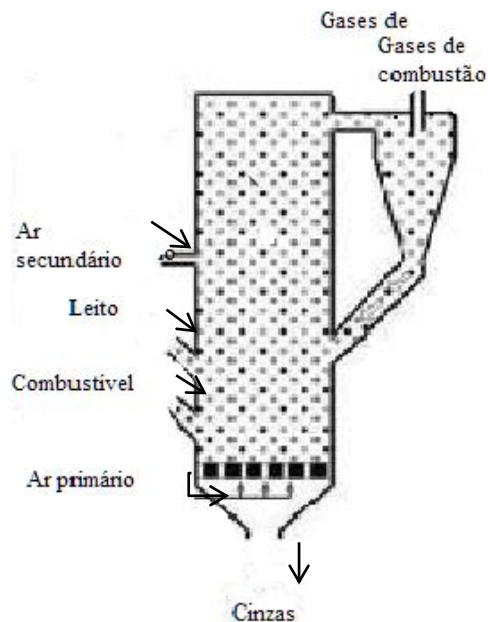


Figura 1.14 Esquema de um gasificador de leito fluidizado circulante (adaptado de [van Loo *et al.*, 2008])

Num gaseificador de leito fluidizado circulante, as partículas sólidas existentes no gaseificador, que se encontram num fluxo ascendente, são transportadas até ao ciclone. As partículas são separadas da corrente de gás retornando ao tubo de saída, ficam a circular até atingirem um diâmetro inferior ao diâmetro de corte do ciclone e são arrastadas juntamente com

o fluxo de gás. Pode ocorrer uma segunda situação, em que as partículas apresentam um diâmetro superior ao diâmetro da maior partícula arrastada pelo fluxo de gás no tubo de saída e permanecem no fundo do reator o que faz com que ocorra uma maior concentração de matéria sólida.

1.4.4.4 Gasificador por arrastamento

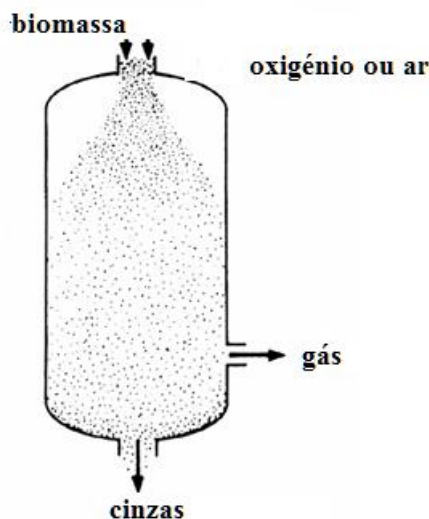


Figura 1.15 Esquema de um gasificador de leito por arrastamento (adaptado de [Kivisaari *et al.*, 2004])

No gasificador de leito por arrastamento a biomassa é introduzida em pequenas partículas em co-corrente utilizando como agente de oxidação o oxigênio ou ar e vapor. O gasificador de fluxo por arrastamento apresenta um filtro onde é feita a separação e reciclagem das pequenas partículas (<100 mm) do combustível onde são arrastadas pelos gases de combustão. O aquecimento ocorre a temperaturas elevadas entre 1300-1400°C de forma a remover os alcatrões e a cinza. Este tipo de reator foi desenvolvido para a utilização do carvão uma vez que a biomassa apresenta custos elevados na redução do teor de humidade e o tamanho das partículas [Larsson *et al.*, 1992].

1.4.4.5 Tipos de Aquecimento

No gasificador de aquecimento direto (Figura 15a) os processos de gaseificação, pirólise e combustão ocorrem dentro do mesmo vaso, o calor essencial à gaseificação é resultante da combustão, enquanto que no gasificador indireto a pirólise e a gaseificação ocorrem no mesmo vaso, mas o processo de combustão ocorre num vaso em separado, neste tipo de aquecimento, o calor é transferido pelo material inerte da combustão seja reciclado para dentro do próprio gasificador.

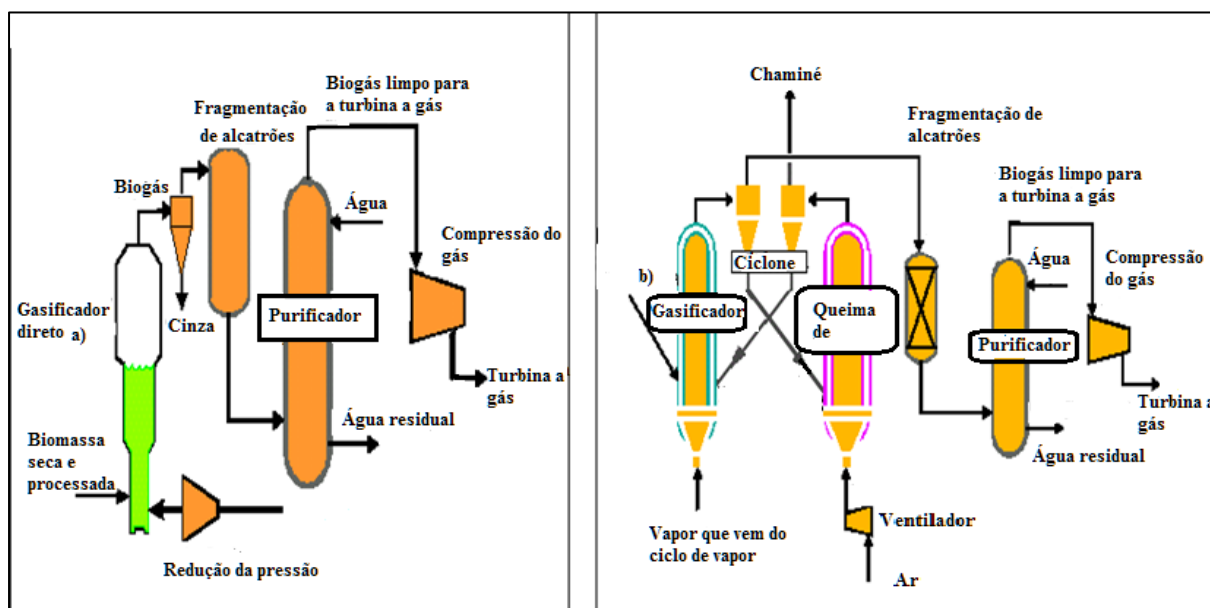


Figura 1.16 Gasificador direto (a) e indireto (b)

No gasificador direto (a) da Figura 1.15 verifica-se uma transferência de calor mais eficiente com reações mais rápidas, permitindo desta forma uma maior produção de energia. Nos diferentes gasificadores, a produção de gás ocorre no leito, retirando-se o gás através do topo do reator. A cinza e os gases combustíveis que são gerados no leito fluidizado transitam para a câmara de fusão ciclônica, onde os gases são queimados e são expelidos no ar. Os gases quentes que saem da câmara ciclônica por fusão são alimentados numa caldeira para produzir vapor e eletricidade.

1.4.5 Vantagens da gasificação

A gasificação apresenta como principal vantagem o poder usar uma vasta gama de recursos de biomassa disponíveis, entre os quais se encontram as culturas energéticas, os resíduos agrícolas e orgânicos. Apesar da matéria-prima ser muito diversificada quanto às suas características, o gás obtido pode ser padronizado e transformado num produto homogêneo, o que permite a escolha da biomassa para obter o produto final pretendido [Ciubota-Rosie et al., 2008].

A gasificação de biomassas lenhocelulósicas em comparação a fontes de origem fóssil apresenta vantagens do ponto de vista económico uma vez que são utilizados resíduos provenientes de fontes renováveis.

Os produtos resultantes do processo de gasificação podem ser usados para aquecimento e produção de eletricidade, separadamente ou em aplicações de cogeração; podem ainda ser usados na produção de produtos químicos e combustíveis para transportes. Nas unidades de dimensão reduzida, o gás é usado principalmente em motores de combustão interna e nas unidades de maiores dimensões, é usado numa turbina a gás com ou sem ciclo combinado. A produção de um gás limpo, livre de partículas e de alcatrões, revela-se um passo muito importante para a integração no mercado. Na verdade, é já há muito reconhecido que existem oportunidades de mercado para a produção de biocombustíveis líquidos a partir de gás de síntese [Bridgwater, 1995].

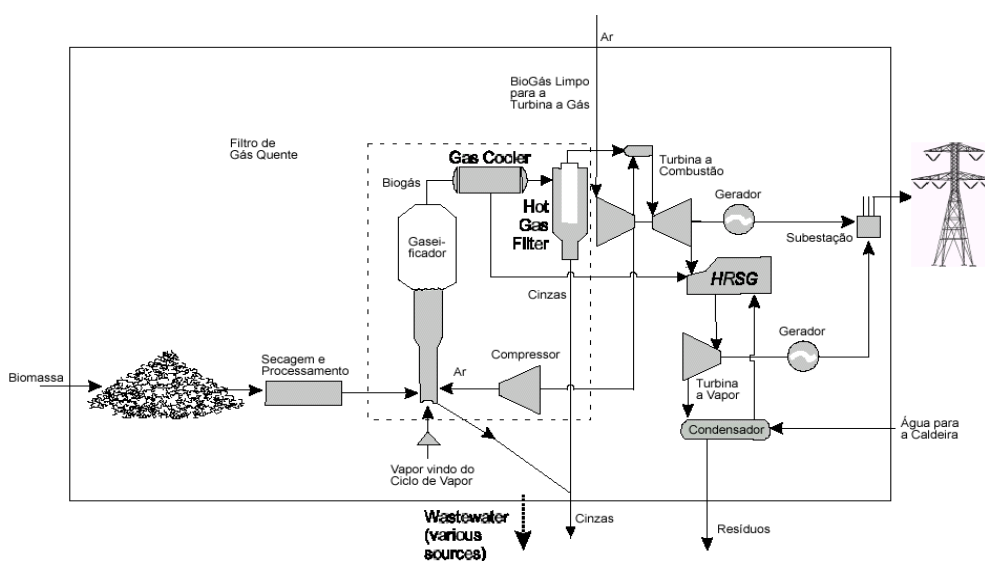


Figura 1.17 Esquema de gasificação. (Adaptado de [E4Tech, 2009])

1.4.6 Barreiras técnicas para a gasificação

A gasificação é um método bastante promissor na conversão termoquímica da biomassa [Gómez-Barea *et al.*, 2010], encontra-se ainda em fase inicial na aplicação industrial [Franco, 2009], para a produção de energia. É necessário uma avaliação quanto às implicações ambientais. Um dos problemas da gasificação é o elevado número de partículas que vão surgindo em suspensão originando um combustível que possui elevada densidade. Os resíduos de combustão estão geralmente associados às emissões nocivas para o ambiente, incluem: óxidos de azoto e de enxofre dioxinas e metais pesados. Na gasificação por deficiência de oxigénio os compostos de azoto e de enxofre aparecem na forma de hidretos.

A presença de alcatrões e de hidrocarbonetos são também considerados como obstáculos a eliminar no processo de gasificação uma vez que não são favoráveis para certas aplicações do gás obtido, como síntese química ou produção de bio-hidrogénio. Contudo a produção de

hidrocarbonetos confere ao gás um maior poder calorífico, podendo ser vantajosa quando o gás é usado como combustível. Os alcatrões definem-se como misturas complexas de compostos aromáticos que apresentam um teor elevado de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [Brito *et al.*, 2010]. Vários autores demonstraram que através da gasificação, utilizando biomassa pode ser reduzida a formação de hidrocarbonetos e alcatrões com o aumento da temperatura e da taxa do fluxo de ar, no entanto a utilização de temperaturas elevadas leva a um maior custo operacional podendo comprometer a viabilidade económica do processo de gasificação. Contudo a necessidade de fornecer calor ao processo de gasificação, através da taxa de fluxo de ar ascendente que provoca a combustão parcial pela presença de oxigénio, não é favorável devido à quantidade de azoto presente no ar, o que faz diluir o gás obtido, conseqüentemente ocorre uma redução do poder calorífico [Pinto *et al.*, 2003].

Em estudos de gasificação foram selecionadas diferentes matérias-primas com diferentes composições de pinho, carvão e polietileno tendo como objetivo estudar o impacto do processo de gasificação sobre o rendimento dos produtos e da composição do gás. Como resultado foi verificado que o aumento de resíduos nas misturas de carvão levou a uma diminuição da libertação de hidrogénio e a um aumento bastante significativo de hidrocarbonetos e alcatrões que aumentou tanto ou mais quanto maiores quantidades de resíduos de polietileno estavam presentes na matéria-prima [Pinto *et al.*, 2003].

Como outras desvantagens no processo de gasificação pode-se também referir que um elevado teor em potássio e em cinza leva a um baixo ponto de fusão. A cinza obtida após o processo estão relacionadas com os problemas como a sinterização, deposição de aglomerados, erosão e corrosão dos gasificadores que são devidos ao baixo ponto de fusão das cinza de alguns resíduos agrícolas [Gómez-Barea *et al.*, 2010].

1.4.7 Produtos resultantes da gasificação

1.4.7.1 Gás de Síntese

É uma mistura de gases que compreende monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogénio, é produzido através da gasificação de um combustível que contém carbono. Apresentam-se como exemplos de gás de síntese: o produzido por gasificação do carvão, e por “reforming” do gás natural para gerar hidrogénio.

O gás de síntese apresenta cerca de 50% da densidade energética do gás natural. Pode ser queimado, e é usado como fonte de biocombustível através da gasificação da biomassa. Nestas reações, o carbono combina-se com a água ou com o oxigénio originando dióxido de carbono e este combina-se com o carbono para a produção de monóxido de carbono. Utiliza-se como combustível para a fabricação de vapor ou eletricidade, e é também utilizado como um

produto químico na indústria petroquímica. Este gás permite elevar o valor de matérias-primas de baixo valor, transformando-os em produtos comercializáveis.

Os compostos de enxofre atuam de forma destrutiva dos catalisadores usados no processo de "reforming". Mesmo com uma concentração de 0,1 ppm, o catalisador pode começar a desativar, apresentando uma duração de 3 anos, pelo que se considera que a concentração de enxofre no gás deve ser preferencialmente inferior a 0,5 ppm [Hepola *et al.*, 1997].

O gás natural, em geral contém apenas pequenas quantidades de compostos de enxofre normalmente na forma de H_2S . A dessulfuração resulta do facto do H_2S fornecido sob a forma de gás ser absorvido em uma camada de ZnO. Todos os restantes compostos orgânicos de enxofre e sulfureto são parcialmente absorvidos pela camada de óxido de zinco [Häussinger *et al.*, 2000]. Se a concentração de enxofre no gás de alimentação é maior do que 1%, o gás de ser tratado para reduzir os teores de enxofre.

Na Figura 1.17 apresentam-se algumas técnicas de tratamento e utilização do gás de síntese.

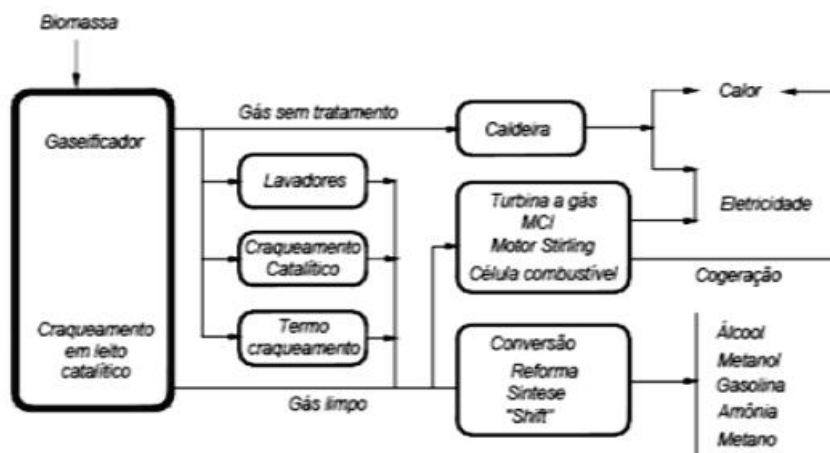


Figura 1.18 Técnicas de tratamento e utilização do gás de síntese (adaptado de [Belgiorno *et al.*, 2003])

1.4.7.2 Reação de Fischer-Tropsch

A reação de Fischer-Tropsch foi inventada em 1925 pelo químico alemão Franz Fischer e pelo químico checoslovaco Hans Tropsch e está representada na (Equação 1.19). Foi utilizada durante a segunda guerra mundial para a produção de combustíveis. Atualmente, a Sasol na África do Sul com a produção de gás de síntese obtido da gasificação do carvão mineral, a Petro SA (África do Sul) produção de gás de síntese obtido da reforma do gás natural e a Shell na Malásia com a produção de gás de síntese obtido da oxidação parcial do metano. Esta reação consiste num método industrial para produzir hidrocarbonetos líquidos a partir de monóxido de

carbono e hidrogénio. Tem como finalidade obter substitutos sintéticos do petróleo a partir de matérias-primas como o carvão, os resíduos sólidos ou o gás natural.



Esta reação ocorre com valores de pressão entre 20 a 25 bar, com temperaturas entre 300-350°C, utilizando catalisadores de ferro utilizados para a produção de gasolina e olefinas de baixa massa molécula, e a baixas temperaturas com valores entre 200-240°C, sendo utilizados catalisadores de ferro ou de cobalto na produção de compostos com elevada massa molecular [Schultz, 2011]

Os produtos resultantes da reação de Fisher Tropsch não apresentam enxofre e sofrem craqueamento catalítico com uma molécula de hidrogénio de forma a reduzir as ligações duplas e insaturadas dos hidrocarbonetos. As impurezas (alcatrão, NH₃, HCN, H₂S, HCl, etc.) que são provenientes do gás de síntese devem ser removidas antes da reação de Fischer-Tropsch. Como o gás de síntese apresenta a razão H₂/CO baixa aproximadamente 1,7-2,0, é realizada a reação de deslocamento de água –gás (water gas shift reaction), aumentando o teor de H₂ adequado para o processo de Fisher-Tropsch [Kumar *et al.*, 2009a].

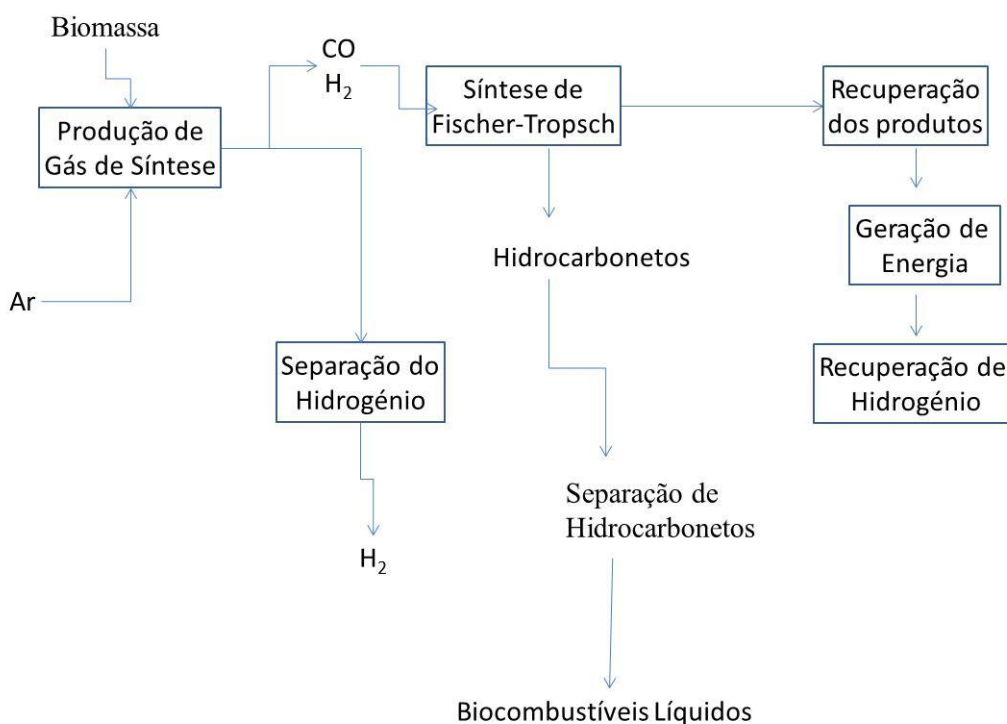


Figura 1.19 Fluxograma da Reação de Fisher-Tropsch

Uma das características principais de síntese da reação de Fisher-Tropsch é a produção de uma vasta gama de produtos de hidrocarboneto (olefinas, parafinas) que podem ser usados como

combustível. A distribuição do produto é influenciada pela temperatura, gás de alimentação, composição (mistura H_2/CO), tipo de reator e pela composição do catalisador. Ao usar gás natural como matéria-prima, muitos autores [Abbott *et al.*, 2002; Rostrup-Nielsen *et al.*, 2000; Vosloo, 2001; Wilhelm *et al.*, 2001] recomendam autocombustão em conjunto com a reforma a vapor como a melhor opção para a produção de gás de síntese. Geralmente os catalisadores de cobalto são usados somente a baixas temperaturas, porque quanto mais baixa for a temperatura maior vai ser a produção de metano.

1.5 Visão global do trabalho

Neste trabalho pretende-se fazer um estudo comparativo da valorização do bagaço de azeitona extratado antes e após o seu pré-tratamento por processos típicos da plataforma bioquímica.

Um esquema simplificado do procedimento usado nestes trabalhos pode ser encontrado na Figura 1.19.

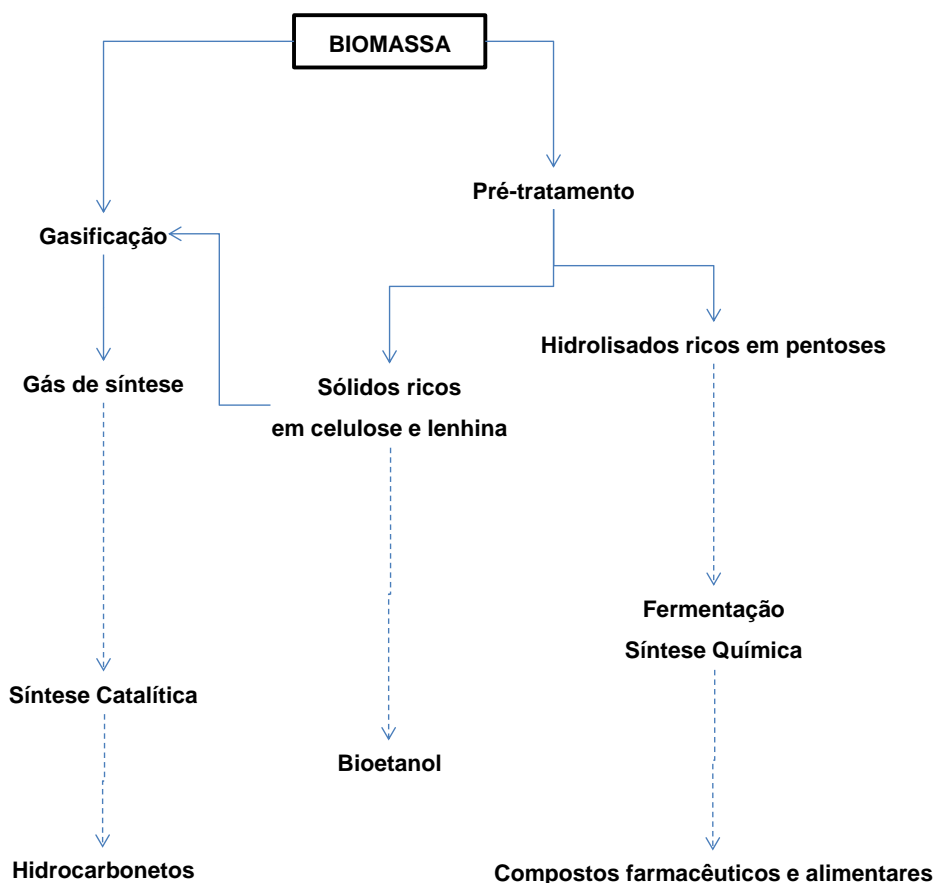


Figura 1.20 Inter-relação das rotas de valorização termoquímica e bioquímica do bagaço de azeitona extratado proposto neste trabalho

O bagaço de azeitona extratado (BAE) é um resíduo lenhocelulósico, o qual pode ser convertido numa fração líquida e noutra sólida através de pré-tratamentos. Neste trabalho, foi utilizada a hidrólise ácida com a utilização de ácido sulfúrico ou acético com produção de frações sólidas e líquidas que podem ser valorizadas. Por auto-hidrólise foi também obtida uma fração sólida e uma fração líquida, desta feita rica em oligossacáridos.

A utilização de pré-tratamentos como a hidrólise ácida e a auto-hidrólise, com o objetivo de aumentar a qualidade dos produtos provenientes da valorização do bagaço de azeitona, seguida da gasificação dos sólidos ricos em celulose e lenhina, obtidos após este processo, não se encontra muito estudada e é um campo com falta de informação técnico-científica, que urge colmatar.

Quadro 1.3 Dados bibliográficos dos pré-tratamentos em estudo

Biomassa	Pré-tratamentos	Referências Bibliográficas
Palha de Trigo	Auto-hidrólise	[Carvalho <i>et al.</i> , 2009b]
Capim-elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schumach.)	Prensagem	[Cui <i>et al.</i> , 2010]
Biomassa florestal	Torrefação	[Zwart <i>et al.</i> , 2006]
Palha de milho	Auto-hidrólise	[Mosier <i>et al.</i> , 2005a]
Resíduos florestais; palha de cereais	Torrefação	[Prims, 2005]

2 Materiais e Métodos

2.1 Matéria-Prima

O bagaço de azeitona extratado utilizado como matéria-prima neste trabalho foi cedido gentilmente pela União de Cooperativas Agrícola UCASUL , Alvito, Beja e foi recolhido no decurso da campanha 2010/2011. O lote em estudo para a obtenção do óleo de bagaço de azeitona foi armazenado à temperatura ambiente em sacos de cerca de 25 kg.

2.2 Preparação da matéria-prima

Após a caracterização granulométrica foi utilizada somente a fração compreendida entre 1 e 3,55 mm, a qual foi armazenada em garrações de plástico.

2.3 Auto-hidrólise

Os tratamentos foram realizados num reator de aço T316 de volume total 2L (Parr Instruments Company, EUA). O reator apresenta duas turbinas de quatro pás, é efetuada a agitação da mistura reacional a qual é aquecida por uma manta externa. Para o arrefecimento é utilizada água fria que circula numa serpentina interna. As condições operacionais são monitorizadas através de um controlador PID, modelo 4842 (Parr Instruments Company, EUA).



Figura 2.1 Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de auto-hidrólise do BAE

No reator foram colocados 300 g utilizando-se a razão líquido/sólido (RLS) de 3,3 g água/ g BAE. A velocidade de agitação foi fixa a 150 rpm.

Os tratamentos foram efetuados em condições não-isotérmicas até se atingir a temperatura de 230 °C, após a qual, se iniciou um arrefecimento rápido por circulação de água fria na serpentina de arrefecimento e no exterior. Para todos os ensaios realizados, foram

traçados os perfis de aquecimento/ arrefecimento, tal como os perfis de pressão. O perfil de temperatura permite calcular o valor de severidade do tratamento ($\text{Log } R_0$, ver anexo 1).

A separação sólido-líquido foi feita por prensagem, utilizando uma prensa Sotel (Portugal) até uma pressão máxima de 200 bar. Quantificaram-se os sólidos e líquidos após cada tratamento de forma a poder ser avaliadas as perdas durante o processo. Após a prensagem os licores obtidos foram guardados no frio e a fase sólida congelada a -20°C , após amostragem para quantificação da humidade. Antes da gasificação, a humidade da biomassa foi parcialmente reduzida em estufa.

2.4 Hidrólise ácida

A matéria-prima foi hidrolisada em autoclave, em frascos Shott de 2 L de capacidade com tampas Schott GL45 vermelhas. Foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) com a concentração de 3,5% (p/p) e ácido acético (CH_3COOH) com a concentração de 4,38% (p/v), de forma a manter a concentração de iões hidrónio constante.

As hidrólises foram feitas a 130°C , durante 130 minutos (tempo isotérmico). Os frascos Schott foram colocados na autoclave pré-aquecida até $60 - 70^\circ\text{C}$. Registou-se o perfil de aquecimento após a temperatura atingir os 100°C até se atingir os 130°C . Após 130 min pretendidos nas condições isotérmicas, abriu-se o arejo para que a temperatura diminua, e abriu-se o esgoto ao chegar aos 120°C para que a temperatura mais baixasse rapidamente. O perfil de temperatura de arrefecimento foi também registado. Estes perfis de temperatura permitem calcular o valor de severidade do tratamento (CS , ver anexo)

Após a abertura da autoclave ($<100^\circ\text{C}$), colocaram-se os Shotts a arrefecer à temperatura ambiente, tendo-se em seguida efetuado uma pesagem para verificar possíveis perdas durante o processo.

A separação sólido-líquido foi feita por prensagem, como descrito para a auto-hidrólise. O licor foi filtrado e guardado no frigorífico, os resíduos sólidos foram pesados, e posteriormente guardados a -20°C após amostragem para a determinação da humidade dos resíduos sólidos de cada tratamento. Antes de gasificação, a biomassa foi parcialmente seca em estufa.

2.5 Gasificação

2.5.1 Instalação experimental

Para a gasificação das amostras utilizou-se um gasificador piloto de leito fluidizado proprietário desenvolvido no LNEG [Pinto *et al.*, 2011; Pinto *et al.*, 2010; Pinto *et al.*, 2009; Pinto *et al.*, 2012].



Figura 2.2 Instalação laboratorial de gasificação

As principais características técnicas do gasificador estão descritas no quadro 2.1. O gasificador apresenta como características um diâmetro inferior de 80 mm e 1500 mm de altura sendo o aquecimento através de um forno elétrico.

Quadro 2.1 Características da instalação laboratorial de gasificação

Parâmetro	Valor
Altura do Gasificador (mm)	1500
Diâmetro do Gasificador (mm)	80
Método de Aquecimento	Elétrico
Alimentador	Sem-Fim calibrado
Placa Distribuidora	12 Injectores
Gás Auxiliar	Azoto

2.5.1 Método experimental

O trabalho foi realizado à pressão atmosférica. O bagaço já pré-tratado por processos de auto-hidrólise e hidrólise ácida foi colocado no alimentador através do parafuso sem-fim. O sistema de alimentação foi sujeito a um processo de arrefecimento inicial utilizando água de forma a evitar o entupimento do reator. Foi utilizado um fluxo de azoto para facilitar a alimentação dos resíduos evitando desta forma o retorno do gás. O agente de gasificação utilizado corresponde a uma mistura de oxigénio com vapor de água. O gás da gasificação é transferido através de um ciclone de forma a remover as partículas e os alcatrões, enquanto os líquidos condensáveis são sujeitos a um sistema de rápido arrefecimento. A seguir o gás é filtrado antes de ser injetado em analisadores de CO e CO₂ sendo posteriormente recolhido em sacos para análise posterior da sua composição.

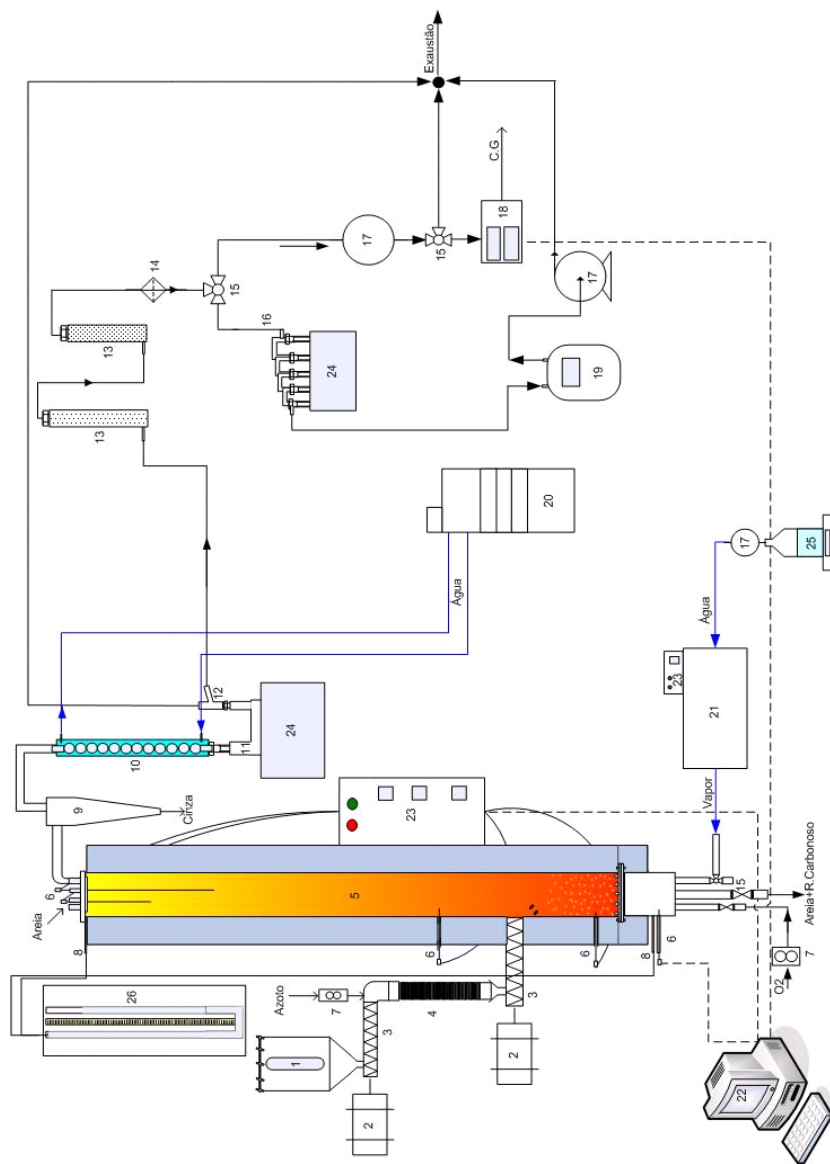


Figura 2.3 Diagrama esquemático da instalação de gaseificação utilizada neste trabalho

- 1-Silo; 2-Motor; 3-Parafuso sem-fim; 4-Tubo de descarga; 5-Gasificador; 6-Termopar; 7-Medidores de caudal; 8-Sonda de pressão; 9-Ciclone; 10-Sistema de condensação; 11-Coletor de líquidos; 12-Bypass; 13-Filtro de lã de vidro; 14-Filtro; 15-Válvula; 16-Amostragem de gás; 17-Bomba; 18-Analisador; 19-Caudalimetro (para medir o caudal dos gases de gasificação); 20-Sistema de refrigeração; 21-Gerador de vapor; 22-Sistema de aquisição de dados; 23-Controlador do gasificador; 24-Banho de gelo; 25-Reservatório de água; 26-Indicador de pressão

2.5.1.1 Realização do ensaio

O processo de gasificação foi realizado a uma temperatura de reação de 850°C, uma taxa de fluxo de vapor de 5,0 g/min e de fluxo de ar de 6,5 g/min, o biocombustível apresentava um caudal de 6,0 g ssc / min. Foi utilizada areia de sílica como sedimento, a qual apresentava 350 µm de tamanho médio de partícula.

Quadro 2.2 Condições experimentais do processo de gasificação

Parâmetro	Valor
Temperatura	850 °C
Caudal do combustível	5g ssc/min
Caudal de Vapor (com ar e vapor)	5 g/min
Caudal de Ar	6,7 g/min

2.6 Métodos Analíticos

2.6.1 Análise granulométrica

A caracterização do tamanho das partículas constituintes da matéria-prima, foi realizada utilizando cerca de 100g de BAE. Utilizaram-se 7 peneiros de diâmetro 20,3 cm modelo ASTM E11 (Retsch, Alemanha) dispostos em série de acordo com o seu diâmetro do poro (quadro seguinte), agitando durante 20 min, recorrendo a um agitador de peneiros modelo ECVS1 (Endecotts, Inglaterra). Os ensaios foram feitos pelo menos em triplicado.

Quadro 2.3 Dimensões dos peneiros usados na caracterização granulométrica

Peneiros	Diâmetro de Poro (mm)	Mesh
1	0,250	63
2	0,500	35
3	0,710	25
4	1,000	18
5	1,60	12
6	2,36	8
7	3,55	6

A determinação do diâmetro médio de partícula foi feita recorrendo à equação seguinte

$$D_p = \frac{\sum x_i d_i^4}{\sum x_i d_i^3} \quad (2.1)$$

onde,

x_i - Fração de partículas retidas em cada peneiro

d_i – Diâmetro médio das partículas retidas em cada peneiro

2.6.2 Determinação da densidade

Para determinar a densidade aparente foi adicionada gradualmente uma amostra de BAE peletizado, granulado ou BAE pré-tratado, numa proveta de 100 ml anteriormente tarada. De forma a biomassa ficar homogeneamente compactada, bateu-se ligeiramente com a base da proveta cerca de 10 vezes no tampo da bancada. Foi medido o volume de cada fração e pesado numa balança de precisão. Este procedimento foi repetido pelo menos três vezes.

2.6.3 Determinação da humidade

Para a determinação da humidade presente na matéria-prima e nos resíduos sólidos resultantes da auto-hidrólise foram pesados cerca de 1g da amostra para cadinhos de porcelana previamente colocados na mufla (Heraeus D-6450, Alemanha) a $500 \pm 5^\circ\text{C}$, durante, pelo menos, cinco horas e tarados numa balança analítica (Mettler HK160, Suíça). Os cadinhos e a biomassa foram colocados numa estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante, pelo menos, dezoito horas. Após a secagem, os cadinhos contendo as amostras foram arrefecidos em exsiccador, durante aproximadamente 1 h e depois novamente pesados. Estes ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado.

2.6.4 Determinação da cinza

Com a determinação da humidade já efetuada, utilizaram-se cadinhos de porcelana em duplicado com a amostra seca sendo colocados numa placa de aquecimento onde foram queimados. Posteriormente foram colocados na mufla (Heraeus D-6450, Alemanha) a $500 \pm 5^\circ\text{C}$, durante 5h. Após a mufla procedeu-se ao arrefecimento dos cadinhos no exsiccador e pesagem na balança analítica obtendo-se a quantidade de cinza da amostra [Sluiter *et al.*, 2008].

2.6.5 Determinação da composição macromolecular dos materiais

As amostras foram submetidas a uma hidrólise ácida quantitativa para determinação de polissacáridos e grupos acetilo, de acordo com o métodos standard do NREL. Para tal, foram pesadas em tubos de ensaio 0,5 g de amostra, às quais se adicionou 5 mL de H_2SO_4 72% (p/p). A mistura foi incubada a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ num banho termostaticado (Mettmert, Alemanha), durante 1 h, com agitação ocasional com uma vareta de vidro. Terminado esse tempo, todo o conteúdo do tubo de ensaio foi transferido para frascos Schott de 250 ml através do arrastamento com água desmineralizada, numa quantidade suficiente para se obter uma concentração de H_2SO_4 de 4% (p/p). Esta mistura foi autoclavada a 121°C durante 1 h, após o que se arrefeceu rapidamente a autoclave até aos 90°C e abriu-se o esgoto de modo a que a temperatura baixasse rapidamente. Após o arrefecimento dos frascos, estes foram novamente pesados para verificar a ocorrência de possíveis perdas. A mistura foi filtrada por filtros de placa porosa (Schott) de porosidade 3, previamente tarados, após secagem a $550 \pm 5^\circ\text{C}$ numa mufla Heraeus D-6450 (Alemanha) durante 5 h.

Os componentes da fração líquida foram analisados por HPLC conforme descrito seguidamente. As concentrações de glucose, xilose, arabinose e ácido acético obtidas permitem calcular as percentagens dos respetivos polímeros e grupos acetilo, conforme descrito em Anexo.

A fração sólida foi lavada com 50 mL de água desmineralizada e os cadinhos com as amostras foram secos a $100\pm 1^\circ\text{C}$ durante pelo menos 18h, e em seguida, os resíduos foram incinerados numa mufla a $550\pm 5^\circ\text{C}$ durante 5 h. O resíduo seco, após correção da cinza, é considerado como lenhina Klason (ver Anexo).

2.6.6 Doseamento de monossacáridos e ácidos alifáticos

A determinação da concentração da D-glucose, D-xilose, L-arabinose, ácido acético, glicerol, etanol, HMF e furfural em hidrolisados, foi efetuada por HPLC (Agilent 110 Series, Alemanha e Japão), utilizando uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad, EUA). Nesta coluna há uma sobreposição parcial dos picos que correspondem à galactose, manose e xilose, mas neste trabalho este pico foi sempre quantificado como xilose. O furfural e o HMF foram quantificados a 280 nm recorrendo ao detetor UV/VIS de fotodíodos. Todos os restantes compostos foram quantificados pelo detetor de IR. Todas as amostras foram previamente filtradas através de filtros Millipore^(R) com um diâmetro de poro de $0,45\mu\text{m}$. As concentrações dos compostos analisados foram calculadas a partir de curvas de calibração traçadas a partir de soluções padrão, sendo estes diariamente analisados.

As características da coluna e as respetivas condições operacionais são descritas no Quadro seguinte.

Quadro 2.4 Condições de análise para a coluna cromatográfica HPX-87H

Parâmetro	HPX – 87H
Dimensões da coluna	300 x 7,8 mm
Fase móvel	H ₂ SO ₄ 0,5 mM
Caudal	0,6 mL min ⁻¹
Temperatura da coluna	50°C
Temperatura detetor IR	50°C
Volume de amostra	5 µL

2.6.7 Determinação do teor em compostos fenólicos totais dos hidrolisados

Para a determinação dos compostos fenólicos presentes no hidrolisado utilizou-se uma solução de reagente Folin-Ciocalteu com base no método descrito em [Singleton *et al.*, 1999; Singleton *et al.*, 1965] utilizando o ácido gálico como padrão. O princípio deste método baseia-se na capacidade dos compostos fenólicos para reduzir o reagente de Folin-Ciocalteu, sob condições alcalinas, alterando a cor de amarelo a azul. Apresenta-se no anexo 2 o procedimento experimental detalhado.

2.6.8 Análise elementar da matéria-prima e da biomassa pré-tratada

A análise elementar (quantificação de C, H, N, S) foi feita recorrendo a métodos padrão, nomeadamente, às normas europeias CEN/TS 15104 (para determinação de C, H e N) e CEN/TS 15289 (para determinação de S). O conteúdo em Oxigénio foi obtido por diferença tendo em conta todos os restantes elementos determinados.

A composição em metais e outros componentes formadores de cinza foram também realizados de acordo com normas internacionais.

2.6.9 Análise dos gases produzidos

Os gases foram recolhidos em sacos de amostragem e foram analisados por cromatografia em fase gasosa (GC). Foi utilizado o cromatógrafo Agilent HP GC6890 da Hewlett-Packard.

As análises foram feitas recorrendo a um cromatógrafo, que está equipado com duas colunas Molecular Sieves 5A e Porapak Q. A primeira coluna é utilizada para a análise de hidrogénio, óxidos de carbono, azoto e metano e a segunda coluna é utilizada na determinação de hidrocarbonetos com dois a cinco átomos de carbono. O cromatógrafo tem dois detetores em série: um detetor de ionização de chama (FID), para a análise de hidrocarbonetos e um detetor de condutividade térmica (TCD), para a deteção dos restantes compostos gasosos. O cromatógrafo é calibrado com misturas de gases padrão. Todas as análises foram feitas pelo menos em duplicado.

A concentração do gás de gasificação obtido por cromatografia gasosa foi utilizada para o cálculo da massa volúmica (MV) e do poder calorífico superior teórico (PCS) do gás, utilizando-se respetivamente as equações (2.2) e (2.3).

Massa volúmica:

$$MV = y_{CO} \times 1,2501 + y_{H_2} \times 0,0898 + y_{CH_4} \times 0,7167 + y_{C_nH_m} \times 1,2644 + y_{CO_2} \times 1,9768 \text{ (g/NL)} \quad (2.2)$$

Poder Calorífico Superior teórico do gás à saída do gasificador:

$$PCS = y_{CO} \times 12625 + y_{H_2} \times 12750 + y_{CH_4} \times 39710 + y_{C_nH_m} \times 62930 \text{ (J/NL)} \quad (2.3)$$

onde,

y_{CO} , y_{H_2} , etc. são as frações molares dos gases respetivos (CO, H₂, etc.)

O poder calorífico inferior pode calcular-se a partir do poder calorífico superior, descontando a este valor, o calor necessário para vaporizar a água que exista no material, para isso deve utilizar-se a humidade do material e a entalpia de vaporização da água.

Foi também determinado o rendimento volumétrico do gás (LN de gás /g biomassa SSC), tendo sido utilizada a seguinte equação (19):

Rendimento volumétrico do gás (NL de gás /g biomassa ssc)

$$\eta G = \frac{G_v \frac{273.15}{273.15 + T_{amb}}}{S_m(1 - W_w - W_a)} \quad (2.4)$$

onde,

G_v – caudal volumétrico de gás ($L \cdot \text{min}^{-1}$)

T_{amb} – temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)

S_m – caudal de alimentação do combustível sólido ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)

W_w – fração mássica da humidade do combustível tal qual

W_a – fração mássica de cinza do combustível tal qual

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização da matéria-prima

3.1.1 Caracterização física

O trabalho iniciou-se pela caracterização física do material, nomeadamente pela sua caracterização granulométrica, uma vez que o BAE se apresenta na forma granulada. Esta caracterização é importante, pois as dimensões das partículas influenciam grandemente o seu manuseamento/processamento e transporte.

3.1.1.1 Caracterização granulométrica

No Quadro 3.1 encontram-se as percentagens médias de material retido em cada um dos crivos, resultantes da peneiração de várias (7) amostras representativas da matéria-prima:

Quadro 3.1 Análise granulométrica da matéria-prima

Peneiros	Diâmetro de Poro (mm)	Mesh	BAE retido (%)
	Finos		5,88
1	0,250	63	6,92
2	0,500	35	7,82
3	0,710	25	6,75
4	1,000	18	13,52
5	1,60	12	25,37
6	2,36	8	22,76
7	3,55	6	11,76

As frações acima de 3,55 mm não são indicadas para os tratamentos hidrotérmicos e de hidrólise ácida, uma vez que devido às suas dimensões ficam sujeitas a limitações difusionais de transferência de massa e calor.

As frações obtidas abaixo de 1 mm apresentam um manuseamento difícil e pelo contrário degradam-se facilmente aquando dos tratamentos físico-químicos, como sejam os pré-tratamentos utilizados. Assim, e tendo por base os dados apresentados no Quadro 3.1, foi escolhida como a matéria-prima para este trabalho a biomassa que apresenta o diâmetro compreendido entre 1 mm e 3,5 mm, a qual corresponde aproximadamente a 63% da matéria-prima, sendo por isso a fração maioritária do BAE da campanha 2010/2011.

A esta fração corresponde um diâmetro de partícula médio, $D_p = 2,66$ mm, calculado de acordo com a equação (2.1) apresentada no capítulo intitulado Materiais e Métodos. Assim, o diâmetro de partículas utilizado neste trabalho apresenta-se descrito na literatura como adequado para este tipo de tratamentos de fracionamento da biomassa.

O BAE apresenta como vantagem, em relação a outras matérias-primas como as palhas de arroz ou de trigo, o não necessitar de moagem. De facto, a moagem destes resíduos

agroindustriais é essencial para a sua valorização, mas é energeticamente dispendiosa. Estima-se que a diminuição dos gastos energéticos esteja compreendida entre 50 e 100KWh/t [Vidal *et al.*, 2011] (dependendo do equipamento utilizado para efetuar a moagem da matéria- prima) em comparação com outros materiais, como sejam palhas ou resíduos florestais.

3.1.1.2 Densidade

No Quadro 3.2 são apresentados os resultados da determinação experimental da densidade aparente (útil para cálculos relativos ao transporte da matéria-prima).

Quadro 3.2 Densidade aparente da matéria-prima

Densidade (kg/L)
$\rho_{\text{aparente}} = 0,69$

Tendo por base outros valores encontrados na literatura para outros materiais, a densidade aparente é significativamente alta comparando, por exemplo com o carolo de milho.

3.1.2 Caracterização química

3.1.2.1 Caracterização macromolecular e elementar

A composição química da biomassa lenhocelulósica pode variar consoante as condições climáticas, origem geográfica, variedade vegetal, entre outros fatores. No caso do BAE, esta depende ainda das tecnologias empregues na extração de azeite e do óleo de bagaço de azeitona e do modo de secagem.

A caracterização química do lote selecionado e utilizado neste trabalho é apresentado no Quadro 3.3 e 3.4. No Quadro 3.3 é apresentada a composição média da matéria-prima, expressa em termos de percentagem em base seca, respetivamente em termos de macromoléculas estruturais e composição elementar.

Quadro 3.3 Caracterização macromolecular do BAE

Componente	Composição (g/100g material seco)
Glucano	$22,37 \pm 0,38$
Hemicelulose	$27,77 \pm 0,03$
Xilano	$21,51 \pm 0,27$
Arabinano	$2,57 \pm 0,02$
Grupos acetilo	$3,70 \pm 0,28$
Lenhina Klason	$34,63 \pm 1,11$
Proteína	$5,92 \pm 0,025$

Quadro 3.4 Análise Elementar do bagaço inicial (% ssc)

Elemento	Composição
Carbono (C)	53,9
Hidrogénio (H)	6,5
Azoto (N)	1,2
Enxofre (S)	0,1

Como se pode observar, esta matéria-prima contém uma percentagem aproximadamente igual a 50% de polissacáridos, sendo a lenhina a fração individual dominante, o que é útil para efeitos energéticos, nomeadamente para gasificação. O BAE apresenta uma composição superior de lenhina em comparação à palha de arroz e carolo de milho [Moniz *et al.*, 2009] o que o torna uma potencial fonte de compostos fenólicos e de calor, apresentando um poder calorífico de 30 kJg⁻¹.

Quanto à composição elementar o Quadro 3.4 demonstra que o carbono é o elemento predominante na matéria-prima em estudo, o enxofre é o elemento que apresenta a concentração mais reduzida, o que já era esperado. Faz-se notar que o valor de oxigénio poderá estar sobreavaliado, uma vez que para este foi determinado por diferença relativamente aos outros parâmetros, incluindo os erros das determinações experimentais.

3.1.2.2 Caracterização calorimétrica e imediata

O Quadro 3.5 apresenta os dados da análise imediata e calorimétrica da matéria-prima deste trabalho. Os valores apresentados são típicos de matérias-primas lenhocelulósicas.

Quadro 3.5 Análise calorimétrica da matéria-prima (BAE - fração 1 - 3,15 mm)

Parâmetro	BAE
Poder Calorífico Superior Teórico (MJ/kg)	19,0
Poder Calorífico Inferior Teórico (MJ/kg)	17,6

Foi também calculado o poder calorífico do combustível, utilizando o método de Dulong. Segundo este método, o poder calorífico é obtido a partir do calor libertado na combustão dos seguintes elementos: carbono, hidrogénio livre e enxofre, utilizando a equação (3.1):

$$\text{PCS (kJ/kg)} = 393,14 C + 285,57/2 H + 296,53 S \quad (3.1)$$

O PCS corresponde ao poder calorífico superior, C, H e S são as fracções molares de carbono, hidrogénio livre e enxofre.

3.2 Auto-hidrólise

3.2.1 Perfil de temperatura do processo de auto-hidrólise

O perfil de temperatura para o processo de auto-hidrólise (dois ensaios típicos) está representado na Figura 3.1. É possível observar uma grande reprodutibilidade entre os dois ensaios e que os perfis de aquecimento do reator seguem uma tendência linear, ao passo que a variação de pressão, como esperado, segue uma tendência exponencial.

Perante os perfis obtidos e com base nas linhas de tendência para os perfis de temperatura em função do tempo, é possível calcular o fator de severidade ($\text{Log } R_0$, ver anexo Eq. A3), tendo sido obtido o valor de 4,51.

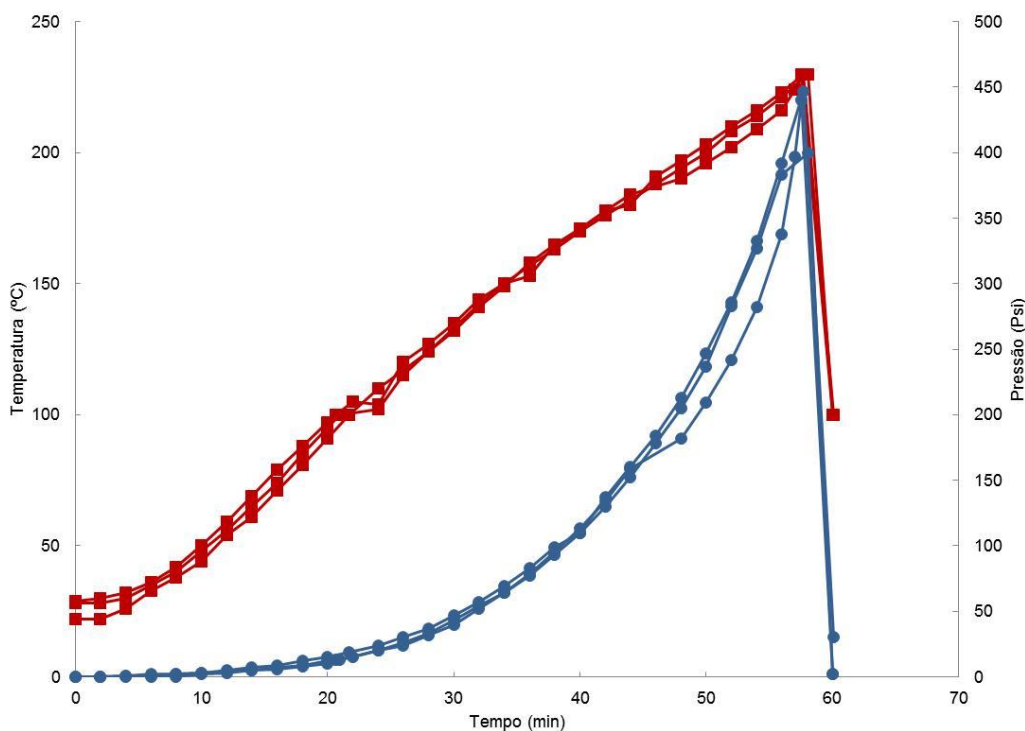


Figura 3.1 Perfis típicos de temperatura (■) e pressão (●) para o processo de auto-hidrólise.

3.2.2 Balanço de massa do processo de auto-hidrólise

O processo de auto-hidrólise gera dois produtos. O hidrolisado, que corresponde à fração líquida que contém os materiais dissolvidos da biomassa e uma fração sólida (o resíduo sólido), que corresponde à biomassa não reativa nas condições de operação utilizadas (BAE tratado por auto-hidrólise). O balanço de massa do processo está apresentado na Figura 3.2.

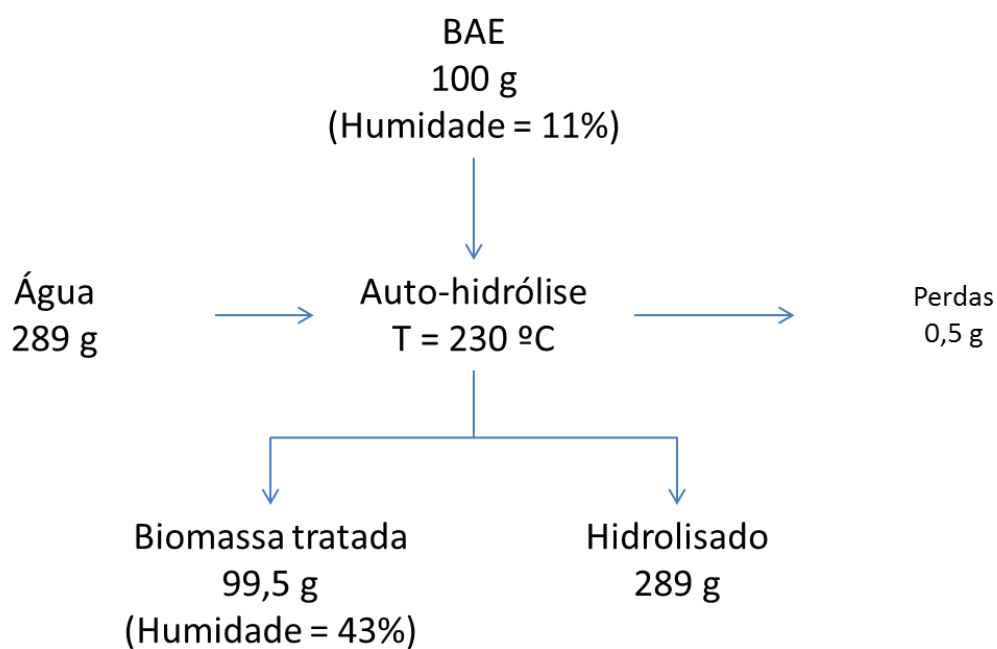


Figura 3.2 Balanço de massa para o processo de auto-hidrólise.

3.2.3 Caracterização do hidrolisado

Da auto-hidrólise resultaram diferentes compostos entre os quais foram identificados e quantificados oligossacáridos (GOS, AOS, XOS), monossacáridos (Glc, Xyl, Ara), ácidos alifáticos (HAc, HFor, HLev) e furanos (HMF e furfural). Os valores de oligossacáridos apresentados no quadro 3.6, podem estar um pouco sobrevalorizados, bem como o valor de ácido fórmico. No entanto, esta composição é típica para processo de auto-hidrólise onde os oligossacáridos são usualmente os componentes maioritários, e de entre estes, os XOS são os maioritários (dados não apresentados).

Observa-se também no Quadro 3.6 uma grande concentração de xilose na sua forma monomérica, sendo o monossacárido mais relevante.

Quadro 3.6 Composição química do licor de auto-hidrólise

Composto	Concentração (g/L)
OS	17.52
Glucose	0.92
Xilose	9.52
Arabinose	0.09
Fórmico	7.08
Acético	10.65
Levulínico	0.00
HMF	0.25
Furfural	1.70

3.2.4 Caracterização do resíduo sólido

3.2.4.1 Caracterização química

De modo a confirmar a eficácia da auto-hidrólise e o seu impacto na matéria-prima foi determinada a composição dos sólidos resultantes dos tratamentos hidrotérmicos apresentados na secção anterior. No Quadro 3.7 é apresentada a composição macromolecular da biomassa tratada. Como se pode observar, ocorreu a remoção total do arabinano e de grupos acetilo e uma diminuição muito significativa do conteúdo de xilano. Pelo contrário, a glucose e a lenhina veem o seu conteúdo relativo aumentado. Assim, a auto-hidrólise revela-se como um processo com elevada seletividade para a hidrólise das hemiceluloses.

Quadro 3.7 Composição química da biomassa após o tratamento de auto-hidrólise

Componente	Composição (g/100g material seco)
Glucano	33,49
Hemicelulose	2,35
Xilano	2,35
Arabinano	0,00
Grupos Acetilo	0,00
Lenhina Klason	58,90

Quanto à composição elementar, o gráfico da Figura 3.3 demonstra que este processo levou a um enriquecimento da matéria-prima em C e a uma diminuição do teor de O, N e S, sem uma alteração significativa em H, o que corresponde a uma matéria-prima após tratamento com um maior potencial energético com interesse para a gasificação.

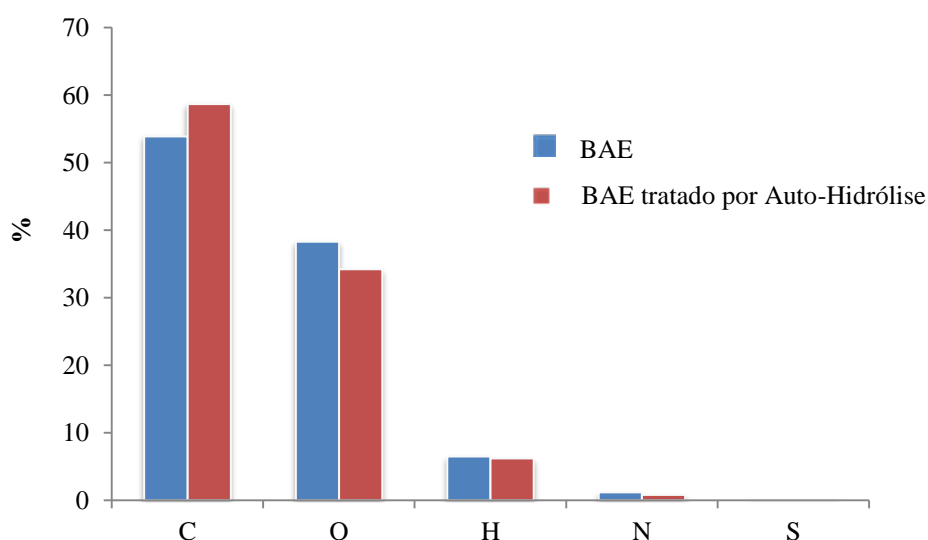


Figura 3.3 Composição elementar da matéria-prima tratada por auto-hidrólise em comparação com a matéria-prima original. Conteúdo em Oxigénio obtido por diferença. Os valores estão reportados em base ssc.

A razão C/H da matéria-prima original foi de 8,29 e no bagaço pré-tratado por auto-hidrólise 9,46. Os valores obtidos podem ter sido devido ao elevado conteúdo em humidade da biomassa, o que poderá afetar principalmente a composição do gás obtido após a gasificação e o seu poder calorífico [Narvaez *et al.*, 1996].

3.2.4.2 Caracterização física

É expectável que possa ter ocorrido uma ligeira diminuição da dimensão das partículas (consequência, pelo menos, do efeito abrasivo da agitação do reator de auto-hidrólise). No entanto, não se observou qualquer alteração significativa a nível macroscópico, pelo que não se realizou uma nova caracterização granulométrica. Quanto à densidade, são apresentados no Quadro 3.8 os resultados da determinação experimental da densidade aparente do BAE tratado por auto-hidrólise, onde se observa uma diminuição em relação à matéria-prima original.

Quadro 3.8 Densidade aparente da biomassa após o tratamento por auto-hidrólise

Densidade (kg/L)
$\rho_{\text{aparente}} = 0,53$

Tendo por base os dados da densidade e do poder calorífico, pode-se calcular a densidade energética do material definida como MJ/m³. Utilizando a densidade aparente, mais relevante para análise de eficiência de transporte da biomassa, pode-se observar um decréscimo de 16% do BAE após o tratamento por auto-hidrólise.

Quadro 3.9 Análise calorimétrica da biomassa após o tratamento por auto-hidrólise

Parâmetro	BAE pré- tratado por Auto-hidrólise
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	12,1
Poder Calorífico Superior (MJ/kg ssc) (1)	23,9

(1) Base seca sem cinza

3.2.5 Gasificação do BAE pré-tratado por auto-hidrólise

3.2.5.1 Caracterização do Gás

O resíduo sólido obtido do processo de auto-hidrólise foi submetido a um processo de gasificação. Está representada na Figura 3.4 a composição do gás obtido, a qual pode ser comparada com a composição do gás obtido por gasificação do BAE (fração 1-3.55 mm).

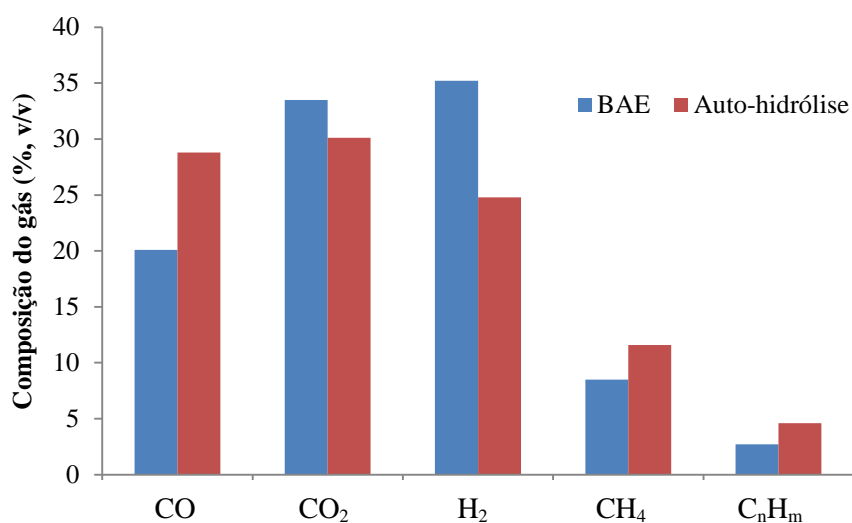


Figura 3.4 Efeito da auto-hidrólise do BAE na composição do gás obtido por gasificação (1-850°C)

Nos resultados apresentados na Figura 3.4, observou-se uma diminuição na concentração de CO₂ e de H₂ no bagaço tratado por auto-hidrólise em relação à matéria-prima inicial. O elevado teor de dióxido de carbono talvez se deva às reações de oxidação e de “water-gas shift” [André *et al.*, 2005].

Quanto ao CO, CH₄ e hidrocarbonetos apresentaram valores superiores no bagaço pré-tratado por auto-hidrólise em relação ao BAE.

3.3 Hidrólise com ácido sulfúrico diluído

3.3.1 Perfil de temperatura do processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico

O perfil de temperatura para o processo de hidrólise ácida está representado na Figura 3.5. É possível observar uma grande reprodutibilidade entre os ensaios e que o perfil de aquecimento do reator segue uma tendência linear.

Comparando os perfis representados na Figura 3.5 e o perfil da Figura 3.1, verificam-se grandes diferenças que refletem os diferentes tipos de equipamento utilizados para estes dois processos (ver materiais e métodos). A auto-hidrólise necessita de temperaturas mais elevadas (230°C), ao contrário da hidrólise ácida, em que se pode aumentar a severidade do tratamento pela adição de ácido, neste caso ácido sulfúrico (130°C). De facto, o processo de auto-hidrólise é efetuado num reator a 230°C onde é utilizada água como único reagente. Dada a diferença de temperatura entre o início da operação (temperatura ambiente para a auto-hidrólise e 100°C para a hidrólise ácida), e das condições de aquecimento, no caso da hidrólise ácida é necessário recorrer a um maior tempo de reação em condições isotérmicas, ao contrário da auto-hidrólise.

As condições reacionais foram traduzidas num fator de severidade combinado (CS, ver anexo), tendo sido obtido o valor de 2,6.

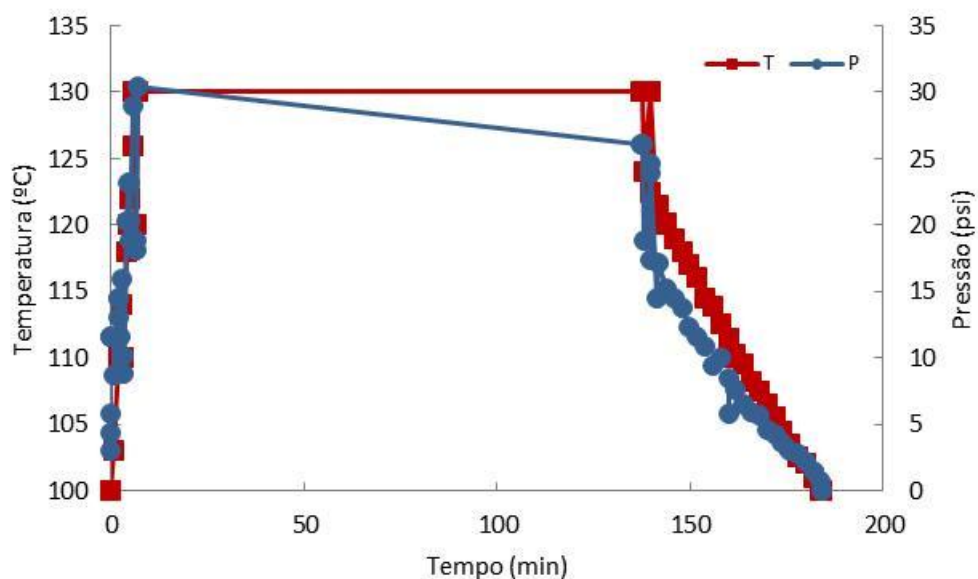


Figura 3.5 Perfis típicos de temperatura (■) e pressão (●) para o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico

3.3.2 Balanço de massa da hidrólise com ácido sulfúrico diluído

De forma semelhante à auto-hidrólise, o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico gera também dois produtos. O hidrolisado, que corresponde à fração líquida que contem os materiais dissolvidos da biomassa e uma fração sólida (o resíduo sólido), que corresponde à biomassa não reativa nas condições de operação utilizadas (BAE tratado por hidrólise ácida com ácido sulfúrico).

O balanço de massa do processo está apresentado na Figura 3.6.

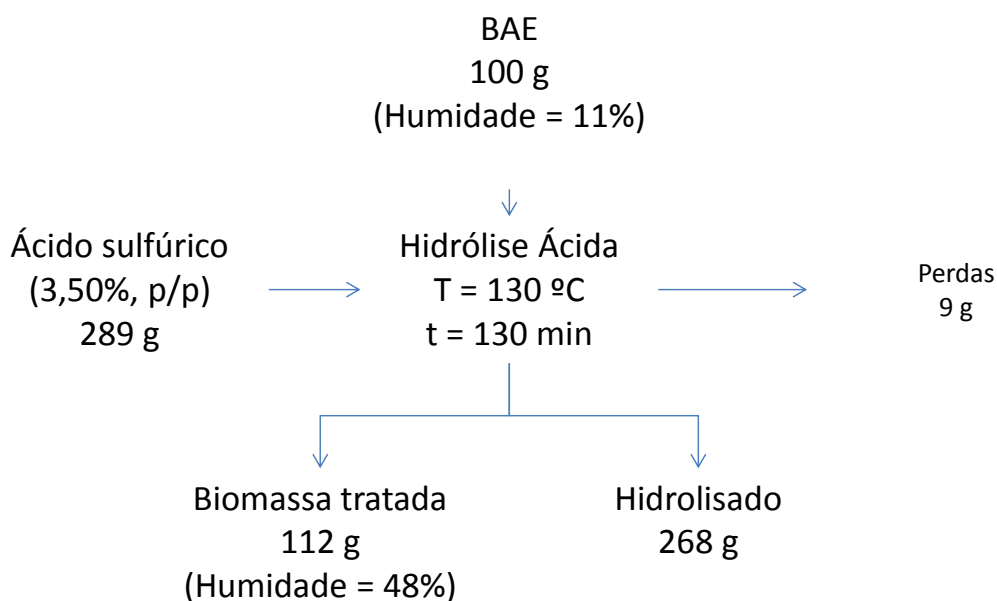


Figura 3.6 Balanço de massa para o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico

3.3.3 Caracterização do hidrolisado

Na hidrólise ácida com ácido sulfúrico resultaram muito menos oligossacáridos, estando a maioria dos açúcares na forma de monossacáridos, nomeadamente as pentoses, que são os açúcares maioritários. Esta composição é típica para este tipo de processo e catalisador.

De entre os compostos potencialmente inibidores do metabolismo microbiano, o ácido acético é claramente o mais relevante. Dado que a principal utilização deste tipo de hidrolisados é para processos fermentativos, é provável que estes hidrolisados venham a necessitar de destoxificação.

Quadro 3.10 Composição química do hidrolisado obtido por hidrólise com ácido sulfúrico

Composto	(g·L⁻¹)
Glucose	2,10
Xilose	34,28
Arabinose	3,90
Ácido acético	11,87
Ácido fórmico	1,35
Ácido levulínico	0,23
HMF	0,08
Furfural	3,83
Compostos Fenólicos	4,55

3.3.4 Caracterização do resíduo sólido

3.3.4.1 Caracterização química

No quadro 3.11 está apresentada a composição em polissacáridos (glucano, xilano e arabinano), grupos acetilo e lenhina Klason dos resíduos sólidos obtidos após a hidrólise com ácido sulfúrico.

Dentro das hemiceluloses, o arabinano sendo o componente que existe em menor quantidade e um dos mais facilmente hidrolisáveis, foi o primeiro a ser hidrolisado.

Quadro 3.11 Caracterização química do BAE após o tratamento de hidrólise ácida com ácido sulfúrico

Componente	Composição (g/100g material seco)
Glucano	27,87
Xilano	5,75
Arabinano	0
Grupos Acetilo	0
Lenhina Klason	56,49

O glucano não foi significativamente afetado pelo tratamento hidrolítico, ocorrendo de facto, um aumento relativo do glucano na biomassa tratada, como já descrito para a auto-hidrólise e à semelhança do que ocorre para a lenhina. Estes resultados são semelhantes aos obtidos para a hidrólise ácida diluída com outras matérias-primas, por exemplo, dreche cervejeira, carolo de milho e palha de trigo [Carvalho *et al.*, 2004; Carvalho *et al.*, 2009b; Duarte *et al.*, 2004; Duarte *et al.*, 2009; Moniz *et al.*, 2009]

Quanto à composição elementar, o gráfico da Figura 3.7 demonstra que este processo levou a um enriquecimento da matéria-prima em C e S e a uma diminuição em N e H. A razão C/H da matéria-prima original foi de 8,29 e no bagaço pré-tratado por-hidrólise com ácido sulfúrico foi de 9,33.

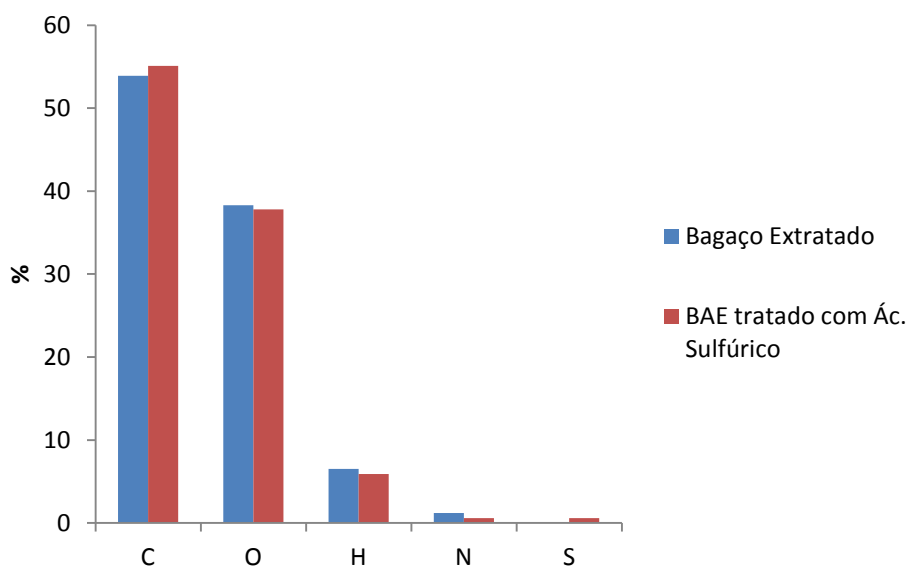


Figura 3.7 Composição elementar da matéria-prima tratada por hidrólise com ácido sulfúrico em comparação com a matéria-prima original. Conteúdo em oxigénio por diferença. Os valores estão reportados em base ssc.

3.3.4.2 Caracterização física

No Quadro 3.12 são apresentados os resultados da determinação experimental da densidade aparente do BAE tratado com ácido sulfúrico.

Quadro 3.12 Densidade aparente do BAE tratado por hidrólise com ácido sulfúrico diluído

Densidade (kg/L)
$\rho_{\text{aparente}} = 0,49$

Tendo por base outros valores encontrados na literatura, observa-se um ligeiro aumento da densidade aparente. Através dos dados da densidade e do poder calorífico, pode-se calcular a densidade energética do material definida como MJ/m³. Utilizando a densidade aparente, mais relevante para análise de eficiência de transporte da biomassa, pode-se observar um decréscimo

de 20% do BAE tratado por hidrólise ácida com ácido sulfúrico, relativamente ao BAE não hidrolisado.

Quadro 3.13 Análise calorimétrica do BAE pré-tratado com H₂SO₄

Poder Calorífico	BAE pré- tratado com H ₂ SO ₄
Inferior (MJ/kg)	9,0
Superior (MJ/kg ssc)*	21,7

*Base seca sem cinza

3.3.5 Gasificação do BAE pré-tratado por hidrólise com ácido sulfúrico

3.3.5.1 Caracterização do Gás

No estudo realizado de gasificação do sólido obtido após pré-tratamento com hidrólise ácida com H₂SO₄ obteve-se um gás cuja composição é apresentada no gráfico da Figura 3.8, tendo-se verificado uma diminuição de CO₂ e H₂ no bagaço pré-tratado em relação ao BAE, conseqüentemente segundo dados da literatura a concentração de CO aumentou significativamente no bagaço tratado, em comparação com o BAE.

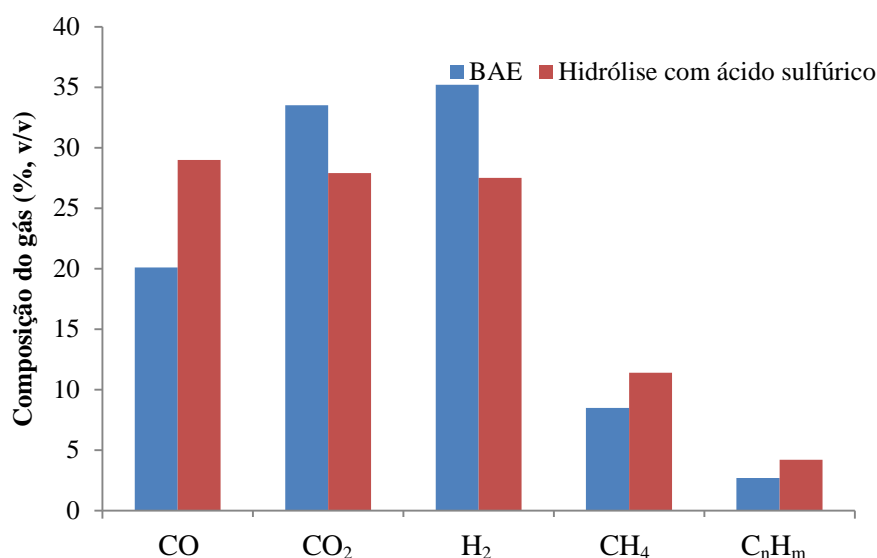


Figura 3.8 Efeito da hidrólise ácida com ácido sulfúrico e do BAE na composição do gás

3.4 Hidrólise com ácido acético diluído

3.4.1 Perfil de temperatura do processo de hidrólise ácida com ácido acético

O perfil de temperatura para os ensaios de hidrólise com ácido acético é semelhante para o descrito para a hidrólise com ácido sulfúrico, de facto, muitos ensaios foram feitos em simultâneo. Dado que também se manteve a concentração potencial de iões H⁺, também o valor do coeficiente de severidade combinado é igual (2,64).

3.4.2 Balanço de massa do processo de hidrólise ácida com ácido acético

Para a hidrólise ácida com ácido acético também se obtiveram como produtos principais o hidrolisado correspondente à fração líquida e um resíduo sólido (BAE tratado por hidrólise ácida com ácido acético).

O balanço de massa do processo está apresentado na Figura 3.9.

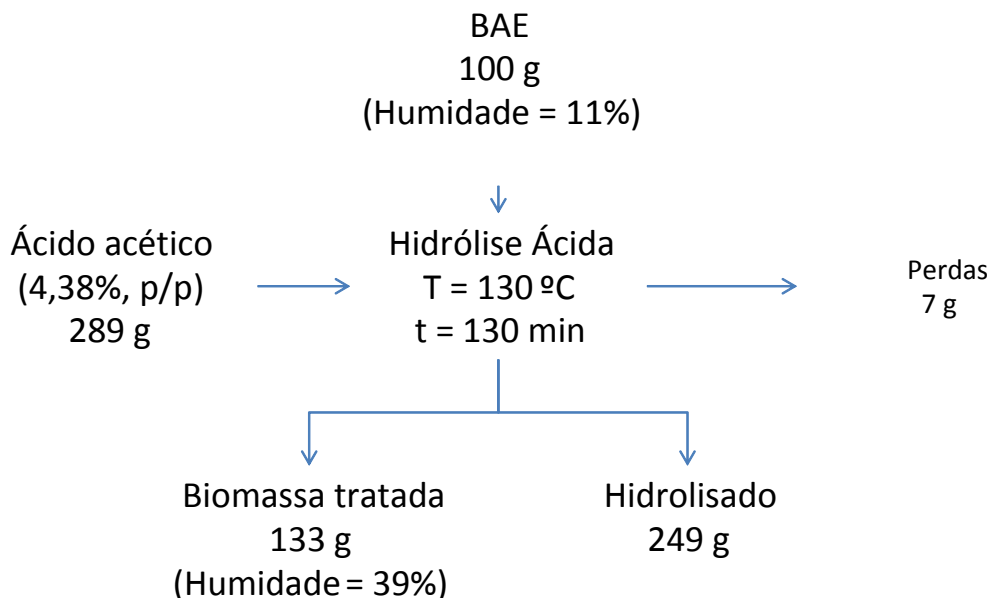


Figura 3.9 Balanço de massa para o processo de hidrólise ácida com ácido acético

3.4.3 Caracterização do hidrolisado

Na hidrólise ácida com ácido acético resultaram mais oligossacáridos, do que na hidrólise ácida com ácido sulfúrico (ver quadro 3.14). Além disso, a concentração elevada de ácido acético¹ e o seu custo impõem como necessidade imperiosa a recuperação deste ácido e a sua reutilização. Mais, a concentração final de ácido acético é também impeditiva do crescimento do microrganismo, o que implica mais uma vez a necessidade da sua remoção.

Quadro 3.14 Caracterização do hidrolisado obtido por hidrólise com ácido acético

Composto	Concentração (g/L)
OS	3,01
Glucose	0,21
Xilose	0,35
Arabinose	0,60
Ácido Acético	35,31
Ácido Levulínico	0,00
HMF	Vest.
Furfural	0,51

Vest.: Vestígios

N.B. O valor da concentração de ácido acético reportado poderá estar subavaliado

Quanto à restante composição do hidrolisado, ela poderá ser útil quer para a recuperação de oligossacáridos, como para processos fermentativos, nomeadamente após pós-hidrólise, no entanto, a extensão da hidrólise foi muito baixa, e de facto, não há uma concentração muito elevada de OS ou oligossacáridos, o que claramente indicia a necessidade de se proceder a uma otimização mais cuidadosa das condições de hidrólise com este ácido.

3.4.4 Caracterização do resíduo sólido

3.4.4.1 Caracterização química

No Quadro 3.15 está apresentada a composição em polissacáridos (glucano, xilano e arabinano), grupos acetilo e lenhina Klason dos resíduos sólidos obtidos após a hidrólise com ácido acético.

Quadro 3.15 Caracterização química do BAE após o tratamento de hidrólise ácida com ácido acético

Componente	Composição (g/100g material seco)
Glucano	22,58
Xilano	21,32
Arabinano	0,62
Grupos Acetilo	2,73
Lenhina Klason	38,04

No quadro 3.15 está apresentada a composição em polissacáridos (glucano, xilano e arabinano), grupos acetilo e lenhina Klason dos resíduos sólidos obtidos após a hidrólise com ácido acético.

Como já descrito nos resultados obtidos na auto-hidrólise e na hidrólise ácida com ácido sulfúrico, do grupo das hemiceluloses o arabinano é o componente que existe em menor quantidade e um dos mais facilmente hidrolisáveis, sendo o primeiro a ser hidrolisado [Carvalho *et al.*, 2009b].

O glucano não foi significativamente afetado pelo tratamento hidrolítico, ocorrendo de facto, um aumento relativo do glucano na biomassa tratada, como já descrito nos resultados obtidos na hidrólise ácida com ácido sulfúrico e à semelhança do que ocorre para a lenhina.

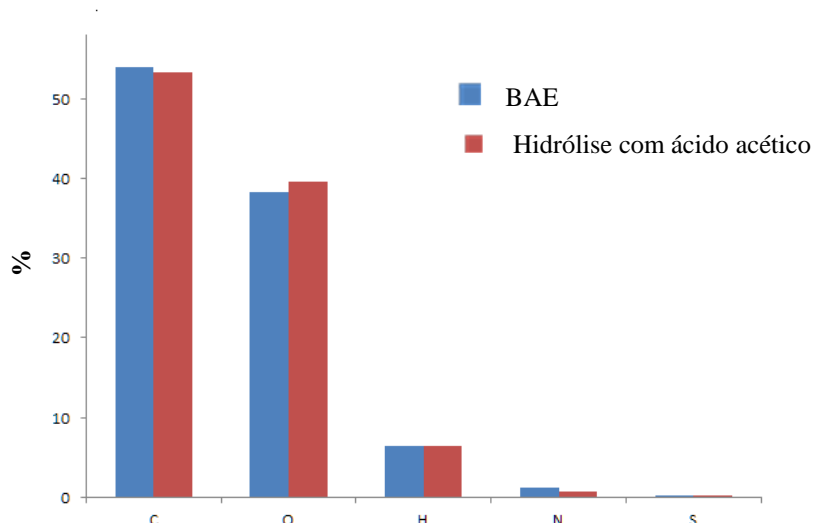


Figura 3.10 Composição elementar da matéria-prima tratada por hidrólise ácida com ácido acético em comparação com a matéria-prima original. Conteúdo em oxigênio obtido por diferença. Os valores estão reportados em base ssc.

Quanto à composição elementar, o gráfico da Figura 3.10 demonstra que este processo levou a um enriquecimento da matéria-prima em O, uma diminuição em C, N e S, sem alteração significativa em H.

A razão C/H da matéria-prima original foi de 8,29 e no bagaço pré-tratado por-hidrólise com ácido acético foi de 8,31.

3.4.4.2 Caracterização física

No Quadro 3.16 são apresentados os resultados da determinação experimental da densidade aparente e do BAE tratado com ácido acético diluído.

Quadro 3.16 Densidade aparente do BAE tratado por hidrólise com ácido acético diluído

Densidade (kg/L)
$\rho_{\text{aparente}} = 0,54$

Tendo por base outros valores encontrados para a hidrólise com ácido sulfúrico, observa-se um ligeiro aumento da densidade aparente. Contudo, relativamente ao BAE observou-se um decréscimo de cerca de 22%.

A partir dos dados da densidade e do poder calorífico, pode-se calcular a densidade energética do material definida como MJ/m³. Utilizando a densidade aparente, mais relevante para análise de eficiência de transporte da biomassa, pode-se observar um decréscimo de 13% da matéria-prima para o BAE tratado por hidrólise com ácido acético.

Quadro 3.17 Análise calorimétrica do BAE pré-tratado com ácido acético

Poder Calorífico	BAE pré- tratado com ácido acético
Inferior (MJ/kg)	14,2
Superior (MJ/kg ssc)*	21,3

*Base seca sem cinza

3.4.5 Gasificação do BAE pré-tratado por hidrólise com ácido acético

3.4.5.1 Caracterização do Gás

A gasificação do sólido obtido após pré-tratamento com ácido acético do BAE produziu um gás, cuja composição é apresentada na Figura 3.12, verificou-se um aumento da concentração de CO₂ e de CH₄ em relação ao BAE, enquanto os teores de outros compostos diminuíram.

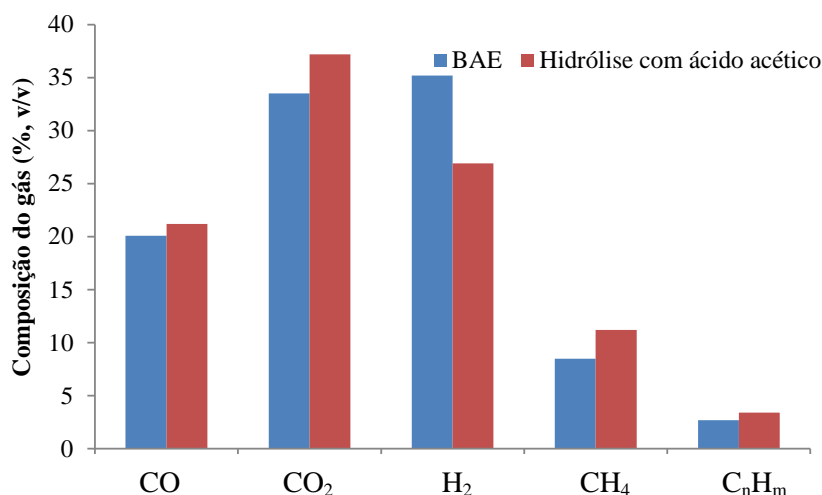


Figura 3.11 Efeito do pré-tratamento com ácido acético do BAE na composição do gás.

3.5 Caracterização dos produtos sólidos para a gasificação

No estudo efetuado aos resíduos sólidos, foi dada maior importância ao teor em cinza e humidade.

Qualquer dos pré-tratamentos leva a uma diminuição do valor dos compostos que originam cinza, relativamente ao BAE. As exceções são apenas o aumento de sílica na biomassa pré-tratada com ácido sulfúrico, o que não é benéfico para a gasificação devido aos problemas de incrustações e inexplicavelmente o aumento de sódio para BAE pré-tratado com ácido acético.

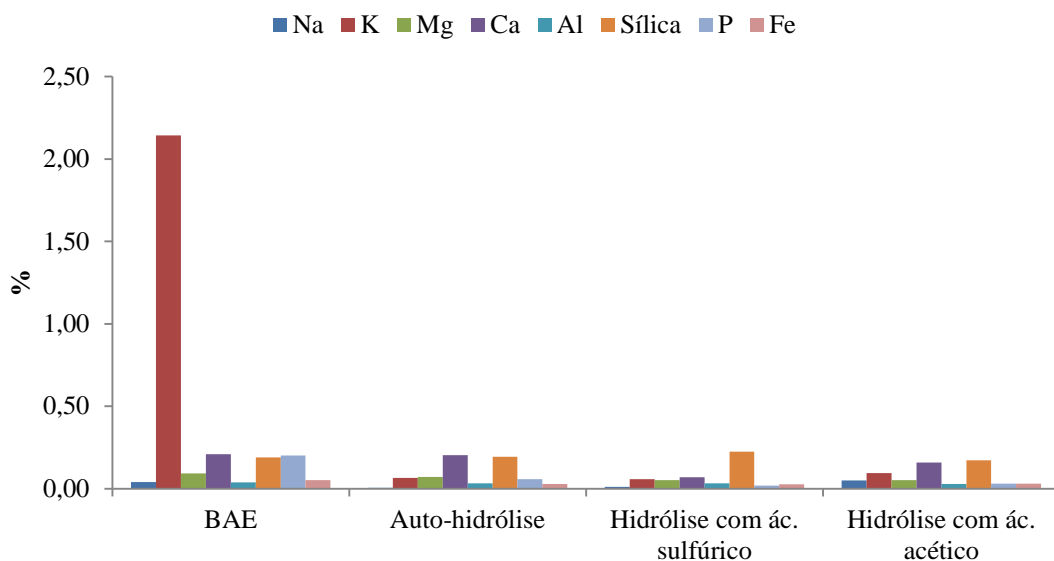


Figura 3.12 Composição da cinza presente na biomassa de BAE e após os diferentes pré-tratamentos.

Como se pode verificar na Figura 3.12, foi o bagaço extratado que apresentou o maior teor em potássio em relação aos pré-tratamentos, cerca de 2%. A presença deste metal segundo dados da literatura leva a produção de materiais que não favorecem a conversão termoquímica, uma vez que provocam incrustações e corrosão do gasificador [Mettanant et al., 2009]. No entanto a operação a temperatura inferior ao ponto de fusão da cinza (850°C) poderá evitar os problemas associados a “slagging” e “fouling”, anteriormente referidos no processo de gasificação [Gómez-Barea et al., 2010]

3.5.1 Teor em cinza

Na Figura 3.13 estão representados os resultados obtidos relativos ao teor em cinza no BAE em comparação com os diferentes pré-tratamentos.

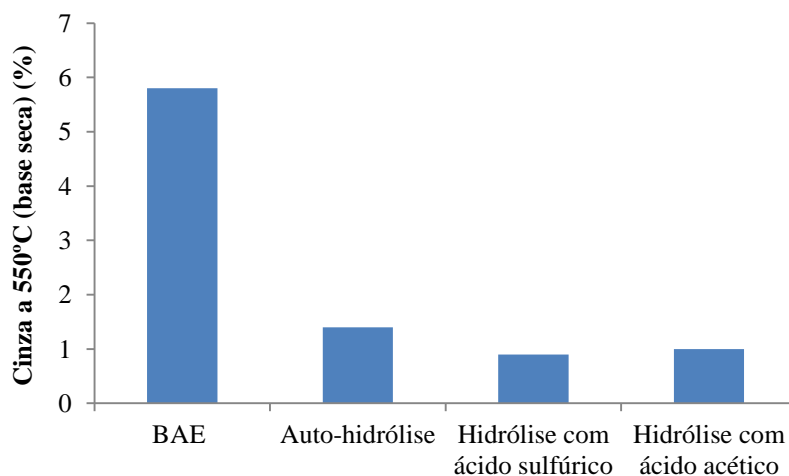


Figura 3.13 Comparação do teor em cinza no BAE e na biomassa obtida após os diferentes pré-tratamentos.

Na Figura 3.13 pode observar-se que os resultados apresentados são concordantes com as hipóteses já referidas anteriormente, pois o tratamento com ácido sulfúrico foi o que conduziu ao valor mais baixo para o teor de cinza, o que mais uma vez é concordante com a hipótese de que este tratamento provocou nos sólidos tratados por hidrólise, alterações mais significativas. Para além da remoção de compostos orgânicos este tratamento removeu também parte da matéria mineral inicialmente existente no BAE, o que fez diminuir o seu teor em cinza após o referido tratamento. Por outro lado e também concordante com o que já foi referido, a auto-hidrólise parece ter sido o tratamento que menos alterou o teor em matéria mineral, relativamente ao BAE, e consequentemente o teor em cinza foi o maior apresentado pelos sólidos após os pré-tratamentos. Contudo, os teores em cinza foram bastante menores do que o observado no BAE inicial, tal como se observa na Figura 3.13. Assim, todos os pré-tratamentos são uteis para a redução de cinza, diminuindo os custos no transporte dos materiais [Vassilev et al., 2007].

Convém ainda referir que os sólidos, tiveram que sofrer um processo de redução de humidade antes de poderem ser gasificados, devido à natureza dos pré-tratamentos em relação ao BAE. Para o processo de gasificação ser mais eficiente, o teor em humidade deve ser baixo, normalmente inferior a 20%, exigindo uma fase de secagem antes do processo de gasificação [van Loo et al., 2008]. Quanto mais baixo for o teor em humidade, mais baixo vai ser o dispêndio de energia para remover a água tornando um processo mais eficiente [Demirbas, 2004].

A massa volúmica da biomassa está relacionada com os custos do transporte e com o seu armazenamento [McKendry, 2002]. Segundo os resultados observados, o bagaço tratado por hidrólise com ácido sulfúrico foi o que apresentou a massa volúmica mais baixa, o que leva a um aumento de custos de armazenamento em relação bagaço tratado por auto-hidrólise, uma vez que este último apresenta os valores mais elevados de massa volúmica, facilitando o processo segundo os dados da literatura. Em relação a todos os pré-tratamentos houve um aumento da massa volúmica em comparação à matéria-prima original.

3.6 Comparação da eficiência das estratégias de pré-tratamento na gasificação

Após os resultados anteriores foi efetuado um estudo comparativo da gasificação da biomassa em cada um dos pré-tratamentos testados: auto-hidrólise e hidrólise ácida com ácido sulfúrico ou com ácido acético.

Dá-se especial atenção à composição do gás obtido, ao teor de alcatrões presentes no gás, à massa volúmica, ao rendimento e poder calorífico.

3.6.1 Composição do gás

3.6.1.1 Gases constituintes

A Figura 3.14 sumariza a composição do gás obtido por gasificação do BAE e dos sólidos obtidos após os diferentes tratamentos estudados. A informação apresentada nos gráficos das Figuras 3.12 a 3.17 ajuda na interpretação e eventual seleção do pré-tratamento mais adequado. Como se pode observar na Figura 3.12 é na hidrólise com ácido acético que se obteve uma maior concentração de CO_2 , cerca de 40% superior em relação à obtida pelos outros pré-tratamentos.

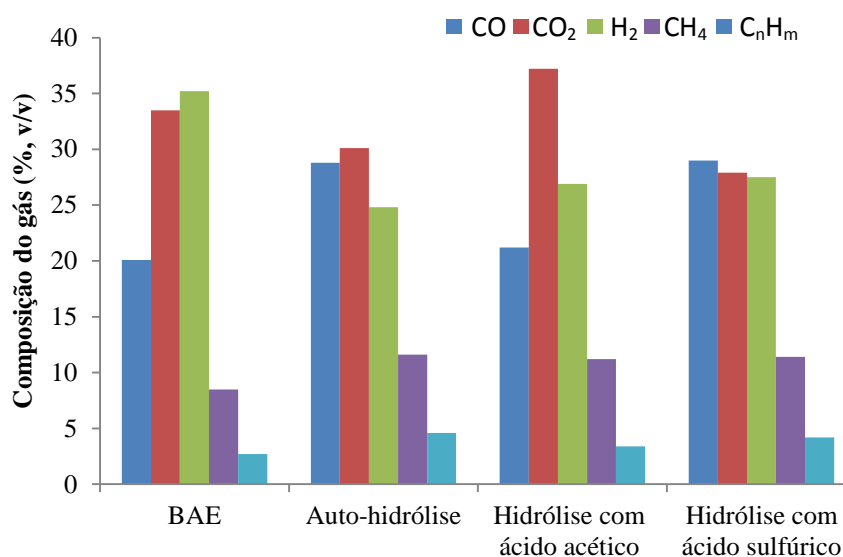


Figura 3.14 Efeito dos diferentes pré-tratamentos na composição do gás.

Para todas as situações, o metano e os outros hidrocarbonetos gasosos foram os compostos que apresentaram concentrações mais baixas, segundo dados da literatura, o metano não é desejável no gás de síntese, que se destine a sínteses químicas [Gerber, 2007]. Por outro lado, a sua presença pode ser benéfica se o gás for utilizado como combustível, pois aumenta o seu poder calorífico.

Na Figura 3.14 pode também observar-se uma diminuição na formação de H_2 e um aumento na libertação de hidrocarbonetos, após os tratamentos de hidrólise, relativamente ao gás obtido a partir da gasificação do BAE. É de esperar que os tratamentos de hidrólise alterem a estrutura inicial do BAE e que a remoção dos compostos químicos já referidos facilite as reações de gasificação, e conseqüentemente a formação de hidrocarbonetos, aumentando a conversão total e diminuindo os teores de sólidos obtidos após gasificação. As hipóteses apresentadas são concordantes com os resultados apresentados na Figura 3.15, referente à libertação de alcatrões obtidos após tratamento por hidrólise ácida.

3.6.1.2 Alcatrões

Tal como se observa na Figura 3.15, após tratamento por hidrólise ácida, o gás produzido por gasificação apresentou menores teores de alcatrões do que o obtido no gás produzido por gasificação do BAE. Tal poderá ser explicado, pelo facto de estes tratamentos poderem ter alterado a estrutura e composição do BAE, facilitando as reações de gasificação. Deste modo, os alcatrões que se poderiam ter formado numa fase inicial poderiam ter reagido posteriormente por reações de “cracking” e “reforming” sendo convertidos em hidrocarbonetos gasosos que não continuaram o processo de conversão até à sua conversão em óxidos de carbono e hidrogénio.

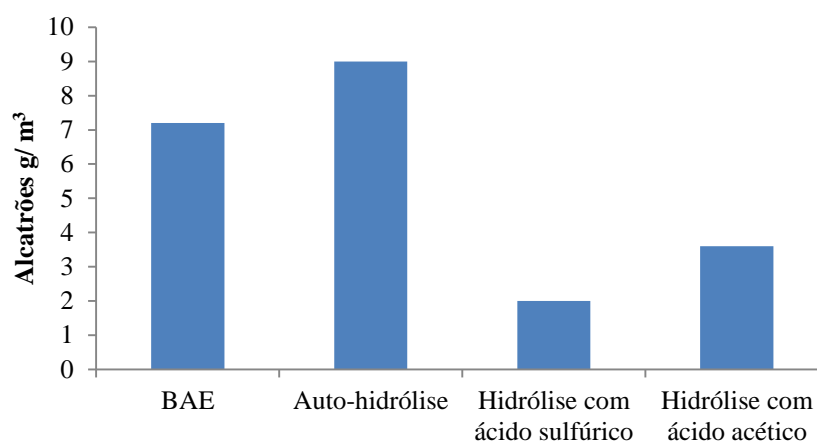


Figura 3.15 Teor de alcatrões nos gases obtidos a partir do BAE e da biomassa após os diferentes pré-tratamentos.

Na Figura 3.15 observa-se que o bagaço tratado por auto-hidrólise foi dos pré-tratamentos em estudo, o que apresentou um teor de alcatrões mais elevado em relação ao BAE, o que poderá ser justificado por um tratamento menos agressivo e por alterações menos benéficas para as reações de gasificação quando o BAE foi pré-tratado por auto-hidrólise.

Por outro lado, os tratamentos por hidrólise podem também alterar a composição da matéria mineral e a forma como esta se apresenta nos sólidos que são gasificados e deste modo alterar os efeitos catalíticos e inibidores que a matéria mineral pode apresentar relativamente às reações de gasificação.

Dependendo da utilização a dar ao gás de gasificação produzido, a presença de maiores quantidades de alcatrões, pode exigir a limpeza do gás [Pinto *et al.*, 2009]. Para reduzir a presença de alcatrões no gás de gasificação, pode-se otimizar as condições experimentais: aumentando a temperatura e o fluxo de ar. Posteriormente o gás produzido poderá ser tratado, utilizando-se um reator de leito fixo com um catalisador à base de níquel, o que permite um aumento do rendimento do gás, cerca de 25%, com a destruição completa dos alcatrões. No entanto, estas condições experimentais fazem aumentar os custos do processo [Pinto *et al.*, 2009].

3.6.2 Análise do rendimento do processo de gasificação

Nos resultados obtidos na Figura 3.16 pode-se observar um aumento significativo no rendimento do gás obtido por gasificação dos sólidos após os diferentes pré-tratamentos em relação ao BAE. Foi o bagaço pré-tratado por hidrólise ácida com ácido sulfúrico o que produziu o maior rendimento de gás, o que está de acordo com as hipóteses apresentadas anteriormente para explicar a composição do gás e a libertação de alcatrões. Também o rendimento do gás parece demonstrar que o tratamento com ácido sulfúrico foi o que provocou nos sólidos tratados por hidrólise alterações mais significativas para facilitar o processo de gasificação. Por outro lado a auto-hidrólise parece ter sido o tratamento que menos alterou a gasificação, relativamente ao BAE.

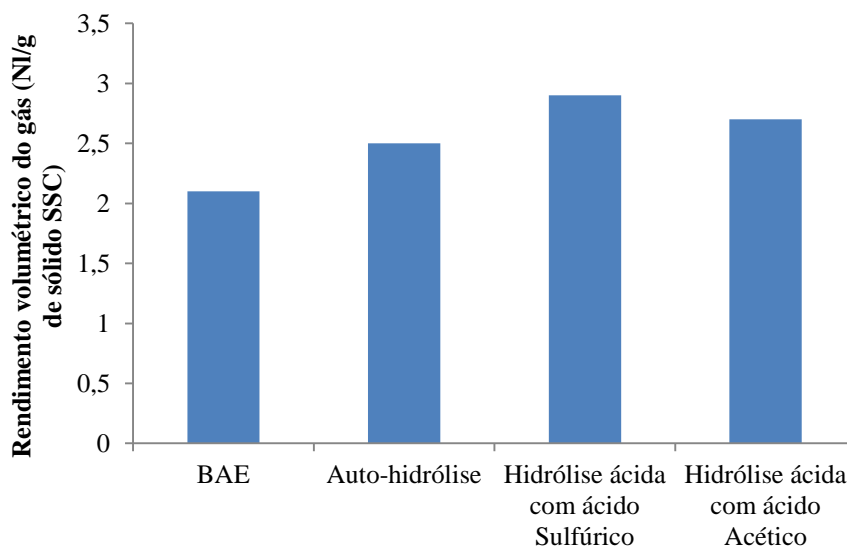


Figura 3.16 Rendimento em gás obtido por gasificação do BAE e da biomassa obtida nos diferentes pré-tratamentos.

3.6.3 Análise da densidade do gás

Os gases obtidos pelo processo de gasificação incluem CO , CO_2 , H_2 , CH_4 e C_nH_m (hidrocarbonetos), que apresentaram diferentes quantidades sendo possível determinar, avaliar o efeito dos pré-tratamentos em estudo. Esta análise permite determinar a densidade do gás através do cálculo da massa volúmica recorrendo à fórmula descrita nos materiais e métodos (eq. 2.2).

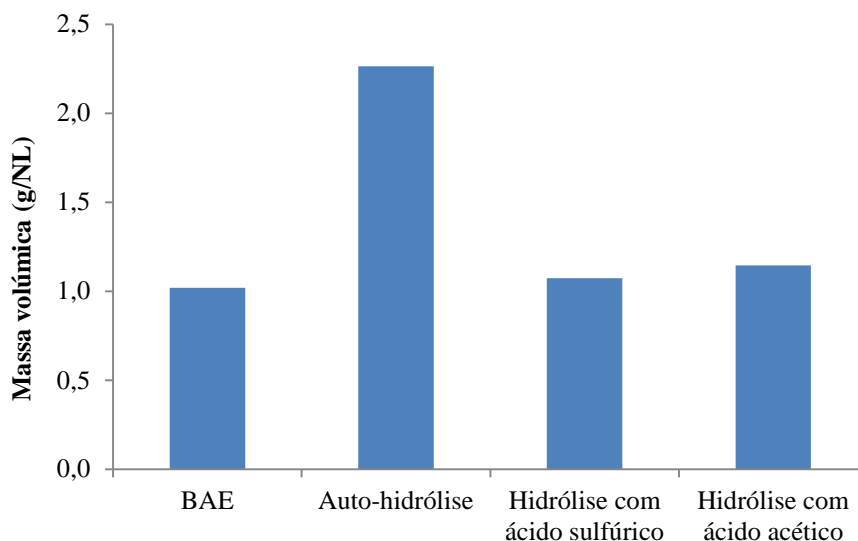


Figura 3.17 Efeito do pré-tratamento do BAE na massa volúmica dos gases obtidos.

3.6.4 Análise do valor energético do gás

Como se pode observar segundo o gráfico da Figura 3.16, houve um aumento do poder calorífico em todos os pré-tratamentos em relação ao BAE, o que está concordante com a composição do gás apresentada na Figura 3.16, pois os pré-tratamentos conduziram à produção de gás de gasificação com maiores teores em hidrocarbonetos.

O processo de gasificação depende da reatividade do combustível e do potencial do meio de gasificação que é mais ativo quanto maior for a quantidade de O_2 , H_2O e menos ativo com concentrações elevadas de CO_2 [Basu, 2010].

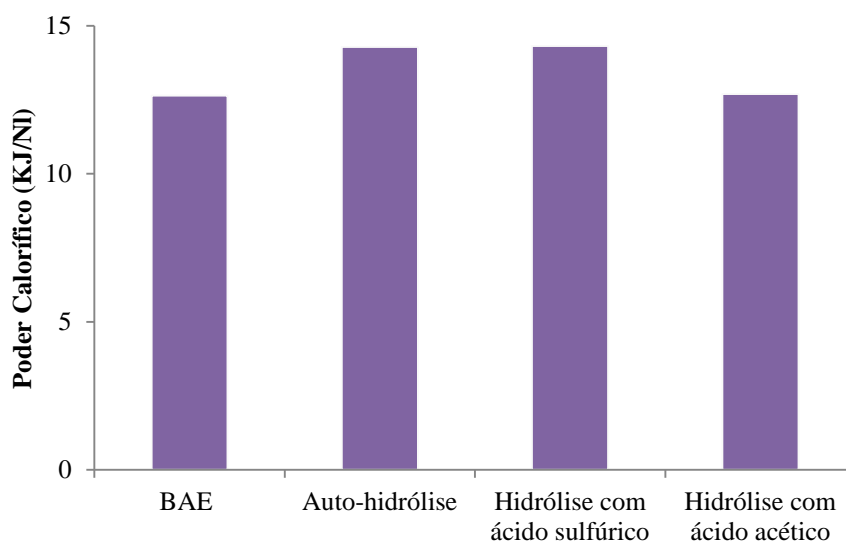


Figura 3.18 Efeito do pré-tratamento do BAE no poder calorífico do gás

Os valores do poder calorífico obtidos seguem os dados da literatura, uma vez que quando são utilizados, o oxigênio e o vapor como agentes de gasificação os produtos gasosos contêm uma concentração elevada de hidrogênio e de monóxido de carbono, apresentando o poder calorífico deste gás valores entre 12 e 18 J/m³ (Li, 2004). O bagaço tratado com hidrólise ácida com ácido acético apresentou valores baixos quanto ao seu potencial energético e semelhantes ao bagaço sem ter sido submetido a qualquer tratamento.

3.6.5 Comparação do balanço mássico de produção de gás

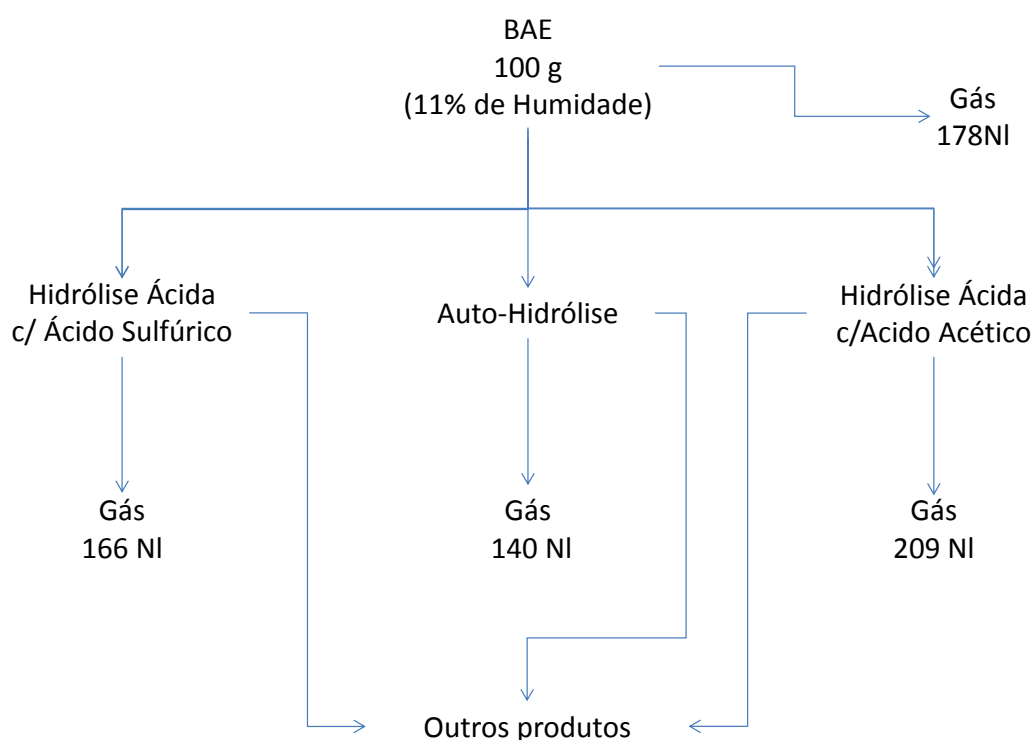


Figura 3.19 Balanço de massa para as diferentes estratégias de pré-tratamento e gasificação

Tendo por base os balanços dos diferentes pré-tratamentos representados nas Figuras 3.2; 3.6; 3.9, e na Figura 3.17, pode se observar que o BAE pré-tratado por ácido acético apresenta um valor superior de volume de gás em relação ao BAE, os resultados obtidos poderão ser justificados pela quantidade de biomassa recuperada no processo de hidrólise.

Contudo, segundo os resultados anteriores da Figura 3.16 o tratamento do BAE por ácido sulfúrico teria sido o tratamento esperado com uma maior eficiência no processo de gasificação, pois é o que apresenta um maior rendimento de gás (2,9 NI/g).

3.6.6 Comparação do rendimento energético potencial

Os resultados obtidos na Figura 3.20 têm por base os valores do balanço de massa do processo de gasificação representados na Figura 3.19 e os valores do poder calorífico dos gases

obtidos para cada estratégia (figura 3.18). Pese embora, o poder calorífico seja superior para todos os pré-tratamentos, globalmente, a estratégia que tem por base a auto-hidrólise apresenta um rendimento energético potencial ligeiramente inferior à estratégia em que se utiliza o BAE diretamente. Pelo contrário, os tratamentos por hidrólise ácida apresentam um rendimento energético potencial sempre maior, com o pré-tratamento com ácido acético a apresentar o maior potencial energético de entre as estratégias estudadas. Um estudo mais aprofundado implicará agora a cabal elucidação dos gastos energéticos das diferentes estratégias que nos permitam calcular, e comparar, o real balanço energético de cada uma delas.

No entanto, se a estes resultados associarmos os potenciais produtos obtidos durante os processos de pré-tratamento, fica claro que qualquer desses processos apresenta vantagens significativas potenciais relativamente à utilização direta do BAE, demonstrando-se a sinergia entre uma valorização de base bioquímica e termoquímica no âmbito do conceito de biorrefinaria.

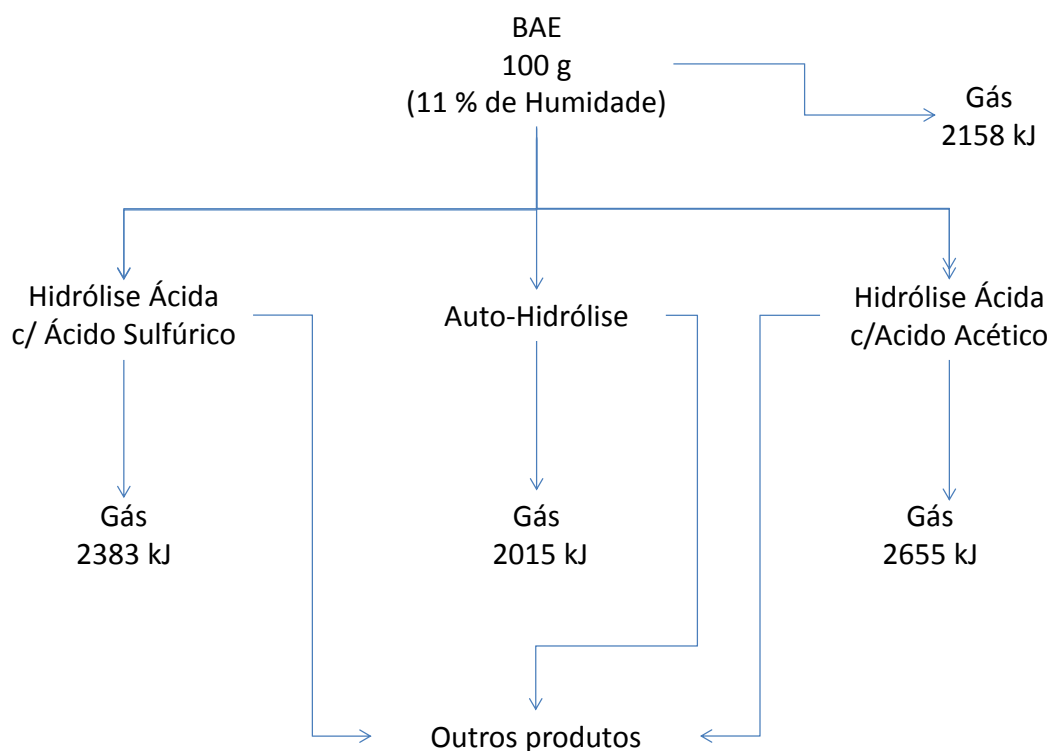


Figura 3.20 Rendimento energético do gás obtido para as diferentes estratégias de pré-tratamento e gasificação

4 Conclusões

Este trabalho permitiu avaliar o potencial de valorização do bagaço de azeitona extratado no âmbito de uma biorrefinaria, tendo-se estudado a sua utilização integrada entre as plataformas bioquímicas e termoquímicas. O estudo centrou-se no impacto que os pré-tratamentos (auto-hidrólise, hidrólise ácida com ácido sulfúrico ou acético) têm na qualidade do gás de síntese produzido por gasificação num reator de leito fluidizado e na capacidade de esses processo produzirem outras linhas de valorização, nomeadamente a valorização das hemiceluloses.

Em comparação com outros resíduos lenhocelulósicos, o BAE distingue-se por ser de fácil transporte, armazenamento e processamento dada à sua baixa humidade, natureza granulada e elevada densidade não sendo necessário gastos adicionais para redução do tamanho das partículas, tal como ocorre para a maioria dos outros materiais lenhocelulósicos.

O processo de auto-hidrólise caracterizou-se por ser um pré-tratamento de biomassa altamente seletivo para a recuperação da hemicelulose. Os seus açúcares constituintes são obtidos preferencialmente na forma oligomérica, (os oligossacáridos) que podem apresentar potenciais atividades biológicas que os transformam em produtos de valor acrescentado. A hidrólise ácida com ácido acético apresenta vantagens comparáveis, mas a concentração e rendimento em oligossacáridos é menor e impõe a recuperação e reutilização do ácido acético. Quanto à hidrólise com ácido sulfúrico, os açúcares hemicelulósicos são essencialmente recuperados na forma monomérica, útil para posterior valorização por via fermentativa. Ou seja, qualquer dos processos recupera valor na sua fração líquida, valor esse, que pode ser bastante significativo.

Após o pré-tratamento com ácido acético, produziu-se um gás no qual se verificou um aumento da concentração de CO_2 e de CH_4 em relação ao BAE, enquanto os teores de outros compostos diminuíram. Perante os resultados obtidos, elementos como o metano e outros hidrocarbonetos foram os compostos que apresentaram as concentrações mais baixas, o metano não é favorável para síntese química mas poderá ser benéfico no aumento do poder calorífico do gás quando utilizado como combustível. Após o tratamento por hidrólise ácida, o gás produzido por gasificação apresentou menores teores em alcatrões do que o obtido no gás produzido por gasificação do BAE, uma vez que estes tratamentos poderão ter sido responsáveis pela alteração da estrutura e composição do BAE, facilitando as reações de gasificação. A hidrólise ácida tal como era esperado alterou a estrutura inicial do BAE, e levou à diminuição de H_2 e à libertação de hidrocarbonetos, facilitando o processo de gasificação. Os tratamentos por hidrólise podem também alterar a composição da matéria mineral e a forma como esta se apresenta nos sólidos

que são gasificados e deste modo alterar os efeitos catalíticos e inibidores que a matéria mineral pode apresentar relativamente às reações de gasificação.

De entre estes pré-tratamentos, o ácido sulfúrico é aquele que permite obter um maior rendimento de gás (2,9 NI/g), no entanto, o BAE pré-tratado com o ácido acético foi o que apresentou um valor superior de volume de gás produzido, fruto também do maior rendimento em sólido do processo de hidrólise. Pelo contrário, o poder calorífico do gás produzido (12,7 kJ/NL) é pouco maior do que para o BAE não-tratado (12,6 kJ/NL) e menor do que o encontrado para a hidrólise ácida com ácido sulfúrico e para a auto-hidrólise (14,3). No entanto, o tratamento com ácido acético é o processo mais eficiente, pois permite uma recuperação de energia em gás cerca de 20% superior relativamente ao BAE não tratado (2,7 vs. 2,2 MJ). Associa-se a isto uma significativa redução da quantidade de elementos formadores de cinza na biomassa, o que terá um impacto muito significativo ao nível do processo de gasificação, pela diminuição da sinterização e corrosão dos equipamentos.

Pelo exposto, e uma vez que foi possível associar a produção de energia pela via termoquímica com a produção de compostos pela plataforma bioquímica da biorrefinaria, é de considerar que todos os processos de pré-tratamento estudados parecem ter uma economia favorável, especialmente o tratamento com ácido acético.

4.1 Perspetivas para trabalho futuro

Dando continuidade a este trabalho, deverá ser feito um estudo mais aprofundado sobre os impactos destes processos de pré-tratamento na gasificação, estudando não só a otimização das condições de pré-tratamento, por forma a equilibrar a produção de compostos de interesse com a eficiência da gasificação, mas também estudar e otimizar o próprio processo de gasificação.

Por outro lado, poder-se-á também estudar outros métodos de pré-tratamento, por exemplo a explosão com vapor, ou a utilização de sais inorgânicos, ou processos com líquidos iónicos.

Outra área possível de trabalho prende-se ainda com a transposição destes resultados encontrados para o BAE e para estes métodos de pré-tratamento para outros materiais, como sejam palhas de cereais, podas de árvores, resíduos florestais e outros.

Paralelamente, a valorização energética por via da gasificação deverá ser comparada com os resultados da valorização por via bioquímica, nomeadamente pela produção de etanol celulósico. Será ainda importante, estudar a gasificação dos materiais remanescentes após a hidrólise enzimática ou após a fermentação (se se optar por um processo de hidrólise e

fermentação simultânea). Esta comparação permitirá concluir sobre qual a melhor estratégia de valorização integrada do BAE.

5 Bibliografia

1. Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. 27-9-2001
2. Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. 8-5-2003
3. Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. 23-4-2009
4. Abbott, J.; Crewdson, B. 2002. Gas heated reforming improves Fischer-Tropsch process. *Oil & Gas Journal*. **100**:64-+.
5. André, R.N.; Pinto, F.; Franco, C.; Dias, M.; Gulyurtlu, I.; Matos, M.A.A.; Cabrita, I. 2005. Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. *Fuel*. **84**:1635-1644.
6. Aoyama, M.; Seki, K.; Saito, N. 1995. Solubilization of bamboo grass xylan by steaming treatment. *Holzforschung*. **49**:193-196.
7. Aygerinos, G.C.; Wang, D.I.C. 1983. Selective solvent delignification for fermentation enhancement. *Biotechnology and Bioengineering*. **25**:67-83.
8. Basu, P. 2010. Biomass gasification and Pyrolysis. Elsevier, Amsterdam.
9. Belgiorno, V.; De Feo, G.; Della Rocca, C.; Napoli, R.M.A. 2003. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*. **23**:1-15.
10. Brand, M.A.; de Muniz, G.I.B. 2010a. Influence of the harvest season over the quality of wood fuel. *Scientia Forestalis*. **38**:619-628.
11. Brand, M.A.; de Muniz, G.I.B.; Quirino, W.F.; Brito, J.O. 2010b. Influence of Storage Time on the Quality of Biomass for Energy Production in Humid Subtropical Regions. *Cerne*. **16**:531-537.
12. Brand, M.A.; de Muniz, G.I.B.; Quirino, W.F.; Brito, J.O. 2011. Storage as a tool to improve wood fuel quality. *Biomass & Bioenergy*. **35**:2581-2588.
13. Bridgwater, A.V. 1995. The technical and economic-feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*. **74**:631-653.
14. Brito, P.; Rodrigues, L.; Oliveira, A. 2010. Aproveitamento energético de biomassa II Seminário de I&DT - Consolidar o conhecimento, perspetivar o futuro. IPPortalegre, Portalegre.
15. Brownell, H.H.; Saddler, J.N. 1987. Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*. **29**:228-235.
16. Carrasco, F.; Chornet, E.; Overend, R.P.; Heitz, M. 1986. Fraccionnement de deux bois tropicaux (Eucalyptus and Wapa) par traitement thermomécanique en phase aqueuse. Partie I: conversion et profils de solubilisation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **64**:986-993.
17. Carvalheiro, F.; Duarte, L.C.; Gírio, F.M. 2008. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research*. **67**:849-864.

18. Carvalheiro, F.; Duarte, L.C.; Silva-Fernandes, T.; Lopes, S.; Moura, P.; Pereira, H.; Gírio, F.M. 2009a. Hydrothermal processing of hardwoods and agro-industrial residues: evaluation of xylo-oligosaccharides production. Kuokka-Ihalainen, A. NWBC-2009: The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference. **II**:96-102. Helsinki, Finland, VTT.
19. Carvalheiro, F.; Esteves, M.P.; Parajó, J.C.; Pereira, H.; Gírio, F.M. 2004. Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain. *Bioresource Technology*. **91**:93-100.
20. Carvalheiro, F.; Silva-Fernandes, T.; Duarte, L.C.; Gírio, F.M. 2009b. Wheat straw autohydrolysis: Process optimization and products characterization. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **153**:84-93.
21. Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre. 2000. Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Barcelona, Ministère de l'Environnement Espagne.
22. Ciubota-Rosie, C.; Gavrilescu, M.; Macoveanu, M. 2008. Biomass - An Important Renewable Source of Energy in Romania. *Environmental Engineering and Management Journal*. **7**:559-568.
23. Cui, H.; Turn, S.Q.; Tran, T. 2010. Biomass pretreatment for gasification Proceedings of the 8th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures. Taiyuan, Shanxi, China.
24. Demirbas, A. 2004. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **71**:803-815.
25. Demirbas, A. 2010. Biorefinery technologies for biomass upgrading. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*. **32**:1547-1558.
26. diGiovacchino, L.; Solinas, M.; Miccoli, M. 1994. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. **71**:1189-1194.
27. E4Tech. 2009. Review of technology for gasification of biomass and wastes. **Final Report**. <http://www.ecolateral.org/review-of-technologies-for-gasification-of-biomass-and-wastes/>, NNFCC.
28. Ebringerová, A.; Hromadkova, Z.; Heinze, T. 2005. Hemicellulose. *Advances in Polymer Science*. **186**:1-67.
29. Fengel, D.; Wegener, G. 1983. Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter & Co, Berlin.
30. Franco, C. 2009. Gasificação de Biomassa. FCT-UNL, Monte da Caparica.
31. Gabinete de Planeamento e Políticas. 2007. Olivicultura: Diagnóstico sectorial. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Lisboa.
32. Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J.C. 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Als Roh-und Werkstoff*. **57**:191-202.
33. Gerber, M.A. 2007. Review of novel catalysts for biomass tar cracking and methane reforming. United States Department of Energy, Oak Ridge, TN.

34. Gírio, F.M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L.C.; Marques, S.; Bogel-Lukasik, R. 2010. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*. **101**:4775-4800.
35. Goldemberg, J. 2009. Biomassa e energia. *Química Nova*. **32**:582-587.
36. Goldstein, I.S. 1983. Acid processes for cellulose hydrolysis and their mechanisms. Wood and agricultural residues. Academic Press Inc., New York. p. 315-328.
37. Goldstein, I.S.; Pereira, H.; Pittman, J.L.; Strousse, B.A.; Scaringelli, F.P. 1983. The hydrolysis of cellulose with superconcentrated hydrochloric acid. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*. **13**:17-25.
38. Gómez-Barea, A.; Leckner, B. 2010. Gasification of biomass and waste. in Lackner, M.; Winter, F.; Agarwal, A.K. (eds.), Handbook of combustion vol. 4. Wiley-vch, Weinheim.
39. Grayson, M.; Eckroth, D.; Kromer, R. 2001. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th edition. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ.
40. Hamelinck, C.N.; van Hooijdonk, G.; Faaij, A.P.C. 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass & Bioenergy*. **28**:384-410.
41. Harris, E.E.; Beglinger, E. 1946. The Madison wood-sugar process. US Department of Agriculture - Forest Service - Forest Products Laboratory, Madison, WS.
42. Häussinger, P.; Lohmöller, R.; Watson, A.M. 2000. Hydrogen, 1. Properties and Occurrence Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
43. Heitz, M.; Carrasco, F.; Rubio, M.; Chauvette, G.; Chornet, E.; Jaulin, L.; Overend, R.P. 1986. Generalized correlations for the aqueous liquefaction of lignocellulosics. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. **64**:647-650.
44. Hendriks, A.T.W.M.; Zeeman, G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. **100**:10-18.
45. Hepola, J.; Simell, P. 1997. Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas - I. Effect of different process parameters. *Applied Catalysis B-Environmental*. **14**:287-303.
46. Hörmeyer, H.F.; Schwald, W.; Bonn, G.; Bobleter, O. 1988. Hydrothermolysis of birch wood as pretreatment for enzymatic saccharification. *Holzforschung*. **42**:95-98.
47. Kamm, B.; Kamm, M. 2004a. Biorefinery - Systems. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. **18**:1-6.
48. Kamm, B.; Kamm, M. 2004b. Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **64**:137-145.
49. Kinto, O.T.; Galvão, L.C.R.; Grimoni, J.A.B.; Udaeta, M.E.M. 2002. Energia da gaseificação de biomassa como opção energética de desenvolvimento limpo. Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas, SP.

50. Kivisaari, T.; Björnbom, P.; Sylwan, C.; Jacquinet, B.; Jansen, D.; de Groot, A. 2004. The feasibility of a coal gasifier combined with a high-temperature fuel cell. *Chemical Engineering Journal*. **100**:167-180.
51. Knežević, A.; Milovanović, I.; Stajic, M.; Loncar, N.; Brćeski, I.; Vukojević, J.; Čilerdžić, J. 2013. Lignin degradation by selected fungal species. *Bioresource Technology*. **138**:117-123.
52. Kumar, A.; Jones, D.D.; Hanna, M.A. 2009a. Thermochemical biomass gasification: A Review of the current status of the technology. *Energies*. **2**:556-581.
53. Kumar, P.; Barrett, D.M.; Delwiche, M.J.; Stroeve, P. 2009b. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **48**:3713-3729.
54. Larsson, E.D.; Katofsky, R.E. 1992. Production of Methanol and Hydrogen from Biomass. Princeton University - Center for Energy and Environmental Studies, Princeton, NJ.
55. Laureano-Perez, L.; Teymouri, F.; Alizadeh, H.; Dale, B.E. 2005. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **121**:1081-1099.
56. McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. **83**:37-46.
57. McMillan, J.D. 1994. Conversion of hemicellulose hydrolyzates to ethanol. in Himmel, M.E.; Baker, J.O.; Overend, R.P. (eds.), Enzymatic conversion of biomass for fuels production. American Chemical Society, Washington, DC. p. 411-437.
58. Mettanan, V.; Basu, P.; Butler, J. 2009. Agglomeration of Biomass Fired Fluidized Bed Gasifier and Combustor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. **87**:656-684.
59. Moniz, P.; Gírio, F.M.; Pereira, H.; Carvalheiro, F. 2009. Hydrothermal processing of corn residues: process optimisation and products characterisation. Kuokka-Ihalainen, A. NWBC-2009: The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference. **II**:89-95. Helsinki, Finland, VTT.
60. Mosier, N.; Hendrickson, R.; Ho, N.; Sedlak, M.; Ladisch, M.R. 2005a. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*. **96**:1986-1993.
61. Mosier, N.; Wyman, C.E.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y.Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. 2005b. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. **96**:673-686.
62. Narvaez, I.; Orío, A.; Aznar, M.P.; Corella, J. 1996. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **35**:2110-2120.
63. Niaounakis, M.; Halvadakis, C.P. 2006. Olive Processing Waste Management - Literature Review and Patent Survey. Elsevier, Amsterdam.

64. Overend, R.P.; Chornet, E. 1987. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. **A321**:523-536.
65. Pereira, H.; Graça, J.; Rodrigues, J.C. 2003. Wood chemistry in relation to quality. *in* Barnett, J.R.; Jeronimidis, G. (eds.), Wood quality and its biological basis. Blackwell Publishing, Oxford.
66. Peters, D. 2007. Raw materials. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. **105**:1-30.
67. Pinto, F.; André, R.N.; Franco, C.; Costa, R.; Gulyurtlu, I. 2011. Methane reforming of syngas produced by co-gasification of coal and wastes. Effect of catalysts and of experimental conditions. *Fuel*. **90**:1645-1654.
68. Pinto, F.; André, R.N.; Franco, C.; Lopes, H.; Carolino, C.; Costa, R.; Gulyurtlu, I. 2010. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation. 2: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve sulphur and nitrogen compounds abatement. *Fuel*. **89**:3340-3351.
69. Pinto, F.; André, R.N.; Franco, C.; Lopes, H.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. 2009. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement. *Fuel*. **88**:2392-2402.
70. Pinto, F.; André, R.N.; Lopes, H.; Franco, C.; Carolino, C.; Galhetas, M.; Miranda, M.; Gulyurtlu, I. 2012. Comparison of a pilot scale gasification installation performance when air or oxygen is used as gasification medium 2-Sulphur and nitrogen compounds abatement. *Fuel*. **97**:770-782.
71. Pinto, F.; Franco, C.; André, R.N.; Tavares, C.; Dias, M.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. 2003. Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system. *Fuel*. **82**:1967-1976.
72. Prims, M. J. 2005. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Ph.D. thesis Technische Universiteit Eindhoven.
73. Ribeiro, J.F. 2009. Da Sphera - Informação Internacional. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território - DPP, Lisboa.
74. Rostrup-Nielsen, J.; Dybkjaer, I.; Aasberg-Petersen, K. 2000. Synthesis gas for large-scale Fischer-Tropsch synthesis. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. **219**:U254.
75. Sadaka, S. 2010. Gasification, producer gas and syngas. University of Arkansas-Division of Agriculture, Little Rock, AR.
76. Saha, B.C. 2003. Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. **30**:279-291.
77. Saxena, R.C.; Adhikari, D.K.; Goyal, H.B. 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **13**:167-178.
78. Schultz, E.L. 2011. Produção de Bio-óleo, Biochar, e gás de síntese a partir de biomassa. EMBRAPA Agroenergia, Brasília, DF.

79. SIADEB. 2010. SIADEB. www.siadeb.org.
80. Sievers, M.; Gaberthuel, C.; Boesch, C.; Ludwig, W.; Teuber, M. 1995. Phylogenetic position of *Gluconobacter* species as a coherent cluster separated from all *Acetobacter* species on the basis of 16S ribosomal RNA sequences. *FEMS Microbiology Letters*. **126**:123-126.
81. Singleton, V.L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventos, R.M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Oxidants and Antioxidants, Pt A*. **299**:152-178.
82. Singleton, V.L.; Rossi, J.A.Jr. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. **16**:144-158.
83. Smith, J.C. 2009. Supercomputers tackle biofuel production problems. *SciDAC Review*. **15**:34-45.
84. Sun, Y.; Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. **83**:1-11.
85. Taherzadeh, M.J.; Karimi, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*. **9**:1621-1651.
86. van Loo, S.; Koppejan, J. 2008. The handbook of biomass combustion and co-firing. Earthscan, London.
87. van Walsum, G.P.; Allen, S.G.; Spencer, M.J.; Laser, M.S.; Antal, M.J.; Lynd, L.R. 1996. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **57-8**:157-170.
88. Vidal, B.; Dien, B.; Ting, K.; Singh, V. 2011. Influence of feedstock particle size on lignocellulose conversion: A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **164**:1405-1421.
89. Vosloo, A.C. 2001. Fischer-Tropsch: a futuristic view. *Fuel Processing Technology*. **71**:149-155.
90. Wilhelm, D.J.; Simbeck, D.R.; Karp, A.D.; Dickenson, R.L. 2001. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*. **71**:139-148.
91. Wright, J.D. 1988. Ethanol from lignocellulosics: an overview. *Energy Progress*. **84**:71-80.
92. Wright, L.; Boundy, B.; Perlack, B.; Davis, S.; Saulsbury, B. 2006. Biomass energy data book: Edition 1. U.S. Department of Energy (DOE), Oak Ridge, TN.
93. Zwart, R.W.R.; Boerrigter, H.; van der Drift, A. 2006. The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to Fischer-Tropsch products. *Energy & Fuels*. **20**:2192-2197.

Anexos

Anexo 1 - Formulário

Humidade

A humidade (H) das amostras foi calculada usando a seguinte expressão:

$$\% H = \frac{\text{Peso da amostra húmida (g)} - \text{Peso amostra seca (g)}}{\text{Peso da amostra húmida (g)}} \times 100 \quad \text{Eq. A1}$$

O teor de cinza (C) das amostras foi calculado usando a seguinte expressão:

$$\% \text{ Cinza} = \frac{\text{Peso de cinzas (g)}}{\text{Peso da amostraseca (g)}} \times 100 \quad \text{Eq. A2}$$

Fator de severidade e fator de severidade combinado

O fator de severidade (R_0), proposto por [Overend *et al.*, 1987], pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$R_0 = \int_0^t \exp\left(\frac{T(t)-100}{14,75}\right) dt \quad \text{Eq. A3}$$

Onde,

T – Temperatura (°C) atingida no tratamento

t – Tempo (min) decorrido a partir da temperatura de referência

14,75 – Parâmetro empírico característico do processo

Atendendo que nos processos de hidrólise existe um período de aquecimento cuja contribuição não deve ser desprezada, a eq. A3 deve ser expressa na seguinte forma:

$$R_0 = \int_0^{t_{aqc}} \exp\left(\frac{T(t_{aqc})-100}{14,75}\right) dt + \int_0^t \exp\left(\frac{T(t_{arref})-100}{14,75}\right) dt \quad \text{Eq. A4}$$

Onde,

T – Temperatura (°C) atingida no tratamento

T_{aqc} – Tempo de aquecimento (min) decorrido a partir da temperatura de referência

T_{arref} – Tempo de arrefecimento (min) decorrido até a temperatura de referência ser atingida

14,75 – Parâmetro empírico característico do processo

De modo a considerar o efeito da concentração de catalisador no caso das hidrólises ácidas, foi calculado o fator de severidade combinado (CS):

$$CS = \log R_0 - pH \quad \text{Eq. A6}$$

pH – valor do pH do hidrolisado medido experimentalmente.

Quantificação dos glicídios estruturais e lenhina em amostras sólidas

As concentrações de glucose, xilose, arabinose e ácido acético nos licores resultantes, tanto da hidrólise ácida quantitativa da matéria-prima, como do resíduo sólido resultante dos tratamentos, foram utilizados para o cálculo das percentagens de glucano, xilano, arabinano e grupos acetilo, respetivamente na equação A7 à equação A10. O resíduo insolúvel em ácido, após correção da cinza, permitiu o cálculo da lenhina Klason na equação 10.

Na hidrólise ácida quantitativa uma pequena percentagem de açúcares é degradada, por isso são introduzidos fatores de correção para corrigir as perdas. De acordo com Browing essas perdas são de 2,6% para a glucose, 8,8% para a xilose e 4,7% para a arabinose. Com base nestas percentagens é possível calcular os fatores de correção (F).

$$Gn = F \cdot \frac{100}{1005} \cdot \frac{162}{180} \cdot \frac{Glc \cdot P_{sol}}{A} \quad \text{Eq. A7}$$

$$Xn = F \cdot \frac{100}{1005} \cdot \frac{132}{150} \cdot \frac{Xil \cdot P_{sol}}{A} \quad \text{Eq. A8}$$

$$Arn = F \cdot \frac{100}{1005} \cdot \frac{132}{150} \cdot \frac{Ara \cdot P_{sol}}{A} \quad \text{Eq. A9}$$

$$GAc = \frac{100}{1005} \cdot \frac{60}{61} \cdot \frac{Ac \cdot P_{sol}}{A} \quad \text{Eq. A10}$$

$$LK = \frac{RIA - C}{A} \cdot 100 \quad \text{Eq. A11}$$

- Gn, Xn, Arn, GAc, LK são as percentagens de glucano, xilano, arabinano, grupos acetilo e lenhina Klason, expressas em g/100 g sólido.
- Glc, Xil, Ara e Ac são as concentrações de glucose, xilose, arabinose e ácido acético nos licores (g/L).
- Os termos $\frac{162}{180}, \frac{132}{150}, \frac{60}{61}$, são factores estequiométricos de conversão de monómeros em polissacáridos.
- F é o fator de correção, por exemplo, para o glucano, $F = \frac{1}{1-0,026} = 1,027$
- P_{sol} e A são as massas de solução e da amostra seca utilizada no ensaio, respetivamente (g).
- RIA e C são as massas do resíduo insolúvel em ácido e da cinza da amostra, respetivamente (g).

Cálculo de rendimentos nos sólidos

O rendimento de cada um dos polissacáridos, em grupos acetilo e lenhina, expresso como a percentagem que permanece no resíduo sólido relativamente à respetiva percentagem na matéria-prima, após a hidrólise foi calculada de acordo com as seguintes expressões (equação 12 a equação 16).

$$Gn_R = \frac{Gn \cdot Ys}{Gn_{MP}} \quad \text{Eq. A12}$$

$$Xn_R = \frac{Xn \cdot Ys}{Xn_{MP}} \quad \text{Eq. A13}$$

$$Arn_R = \frac{Arn \cdot Ys}{Arn_{MP}} \quad \text{Eq. A14}$$

$$GAc_R = \frac{GAc \cdot Ys}{GAc_{MP}} \quad \text{Eq. A15}$$

$$LK_R = \frac{LK \cdot Ys}{LK_{MP}} \quad \text{Eq. A16}$$

- Gn_R , Xn_R , Arn_R , GAc_R , LK_R são as percentagens de cada um dos polissacáridos, de grupos acetilo e de lenhina que permanecem no resíduo após os tratamentos hidrotérmicos, expressas em g/100 g de polissacáridos/grupos acetilo/lenhina na matéria-prima).
- Gn_{MP} , Xn_{MP} , Arn_{MP} , GAc_{MP} , LK_{MP} são as percentagens de glucano, xilano, arabinano, grupos acetilo e lenhina Klason na matéria-prima, respetivamente, expressas em g/100 g de polissacáridos/grupos acetilo/lenhina na matéria-prima.
- Ys rendimento em sólidos, expresso em g de sólido recuperado/100 g matéria-prima.

Cálculo de rendimentos nos licores

A percentagem de cada um dos polissacáridos e grupos acetilo solubilizada a monómeros, bem como a percentagem de monómeros convertida em produtos de degradação, foi calculada de acordo com as seguintes expressões:

$$Glc_S = \frac{162}{180} \cdot \frac{Glc \cdot P_H}{Gn_{MP} \cdot A \cdot 0,01 \cdot \rho_H} \cdot 100 \quad \text{Eq. A17}$$

$$Xil_S = \frac{132}{150} \cdot \frac{Xil \cdot P_H}{Xn_{MP} \cdot A \cdot 0,01 \cdot \rho_H} \cdot 100 \quad \text{Eq. A18}$$

$$Ara_S = \frac{132}{150} \cdot \frac{Ara \cdot P_H}{Arn_{MP} \cdot A \cdot 0,01 \cdot \rho_H} \cdot 100 \quad \text{Eq. A19}$$

$$Ac_S = \frac{60}{61} \cdot \frac{Ac \cdot P_H}{GAc_{MP} \cdot A \cdot 0,01 \cdot \rho_H} \cdot 100 \quad \text{Eq. A20}$$

$$Furf_S = \frac{136}{96} \cdot \frac{Furf \cdot P_H}{Xn_{MP} \cdot A \cdot 0,01 \cdot \rho_H} \cdot 100 \quad \text{Eq. A21}$$

$$HMF_S = \frac{162}{126,1} \cdot \frac{HMF \cdot P_H}{Gn_{MP} \cdot A \cdot 0,01 \cdot \rho_H} \cdot 100 \quad \text{Eq. A22}$$

- Glc_S , Xil_S , Ara_S , Ac_S , $Furf_S$, HMF_S , são as percentagens de glucose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e HMF recuperados no hidrolisado, respetivamente, expressas em g/100 g de polissacáridos/grupos acetilo/lenhina na matéria-prima.
- $Furf$ e HMF são as concentrações de furfural e HMF nos licores (g/L).
- Os termos $\frac{162}{180}$, $\frac{132}{150}$, $\frac{60}{61}$, $\frac{132}{96}$, $\frac{162}{126,1}$ correspondem a factores estequiométricos para a conversão de glucano, xilano, arabinano e grupos acetilo em glucose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e HMF, respetivamente.

- P_H é a massa de hidrolisado obtido no ensaio (g) e A a massa de amostra seca utilizada no ensaio (g).
- ρ_H é a massa volúmica do hidrolisado (g/L).

A percentagem recuperada no hidrolisado de cada um dos oligossacáridos solubilizada, GOS_S , XOS_S , AOS_S a monómeros de glucose, xilose e arabinose, respetivamente, foi calculada de acordo com as seguintes expressões (equação 23 a equação 25).

$$GOS_S = \frac{Gn \cdot P_H}{Gn_{MP} \cdot A} \cdot 100 - Glc_S \quad \text{Eq. A23}$$

$$XOS_S = \frac{Xn \cdot P_H}{Xn_{MP} \cdot A} \cdot 100 - Xil_S \quad \text{Eq. A24}$$

$$AOS_S = \frac{Arn \cdot P_H}{Arn_{MP} \cdot A} \cdot 100 - Ara_S \quad \text{Eq. A25}$$

- Gn , Xn e Arn são as percentagens de glucano, xilano e arabinano, expressas em g/100 g sólido.
- Gn_{MP} , Xn_{MP} e Arn_{MP} são as percentagens de glucano, xilano e arabinano na matéria-prima, respetivamente, expressas em g/100 g de polissacáridos na matéria-prima.
- Glc_S , Xil_S e Ara_S são as percentagens de glucose, xilose e arabinose recuperados no hidrolisado, respetivamente, expressas em g/100 g de polissacáridos na matéria-prima.
- P_H é a massa de hidrolisado obtido no ensaio (g) e A a massa de amostra seca utilizada no ensaio (g).

Anexo 2 - Determinação da concentração de compostos fenólicos

Protocolo experimental para o doseamento dos compostos fenólicos, de acordo com o método Folin-Ciocalteu [Singleton *et al.*, 1999; Singleton *et al.*, 1965].

Preparação das Soluções

Solução stock de ácido gálico 0,6 g·L⁻¹

Pesaram-se 0,0300 g de ácido gálico e dilui-se em água ultra pura, perfazendo o volume a 50 mL, em balão volumétrico. A solução é estável por alguns dias a 4°C.

Solução stock de carbonato de sódio 7,5% (p/v)

Pesaram-se 18,75 g de carbonato de sódio e dissolver em água ultra pura. Perfez-se a 250 mL num balão volumétrico. Esta solução é difícil de dissolver. É estável durante algumas semanas.

Solução de Folin-Ciocalteu 1/10 (v/v)

Diluiu-se 25 mL de reagente de Folin-Ciocalteu comercial em água ultra pura. Perfez-se o volume a 250 mL num balão volumétrico. Preparar diariamente.

Procedimento

Num tubo de ensaio com tampa adicionou-se, a 100 µl de amostra, 5 ml de solução de Folin-Ciocalteu 1/10 e 4 mL de carbonato de cálcio 7,5% (p/v), agitando no vortex a cada adição. As amostras foram incubadas em banho-maria, a 45 °C durante 15 min. Após o que se agitou novamente e leu a absorvância a 765 nm.

A curva de calibração foi construída da mesma forma, utilizando soluções de ácido gálico a diferentes concentrações (0; 0,06; 0,15; 0,30; 0,45; 0,54 e 0,6 g·L⁻¹).

Cálculos

Os resultados são expressos em equivalente de ácido gálico (GAE) g·L⁻¹ de solução da amostra por comparação com a curva de calibração de ácido gálico.