

**ANÁLISE DO IMPACTO DO PROCESSO ORGANOSOLV PARA PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA NA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE GASES COM EFEITO DE ESTUFA (GEE)****Lopes T.F.\*, Cerone N.\*\*, Contuzzi L.\*\*, Duarte L.C.\*, Carvalheiro F.\*, Zimbardi F.\*\*, Gírio F.\***

\* Unidade de Bioenergia e Biorrefinarias, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Estrada do Paço do Lumiar 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, [francisco.girio@lneg.pt](mailto:francisco.girio@lneg.pt)

\*\* ENEA, Energy Technologies Department, ss Ionica 106, 75026 Rotondella, Italy

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.4081>

**RESUMO**

No âmbito do projeto H2020 AMBITION, foram desenvolvidos processos de pré-tratamento inovadores e energeticamente eficientes, a fim de serem integrados num conceito de melhoria do processamento da biomassa para a produção de correntes líquidas de açúcares e derivados de lenhina para aplicações em bioenergia e produtos de valor acrescentado. O objetivo deste trabalho consiste em analisar os impactos ambientais do pré-tratamento organosolv de biomassa (palha de trigo e resíduos de eucalipto) utilizando misturas etanol/água, a fim de avaliar a sua integração num processo multiproduto de modo a originar elevados rendimentos de açúcares e recuperar lenhina de alta qualidade num conceito de biorrefinaria. O processo foi simulado em SuperPro Designer (Intelligen Inc.) para determinar os balanços de massa e energia, bem como para desenvolver o Inventário de Ciclo de Vida (LCI). A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) foi realizada utilizando o software SimaPro 9.0 (PRé Consultants BV) com a base de dados Ecoinvent 3.5, sendo comparada com os processos clássicos de pré-tratamento à escala industrial (e.g. explosão com vapor). O processo organosolv com etanol e para uma razão líquido-sólido (RLS) padrão de 10, apresenta resultados em termos de emissões de GEE (numa abordagem *gate-to-gate*) ligeiramente superiores aos obtidos para a explosão com vapor, concluindo-se posteriormente que na tecnologia organosolv, só a redução da RLS pode conduzir a melhorias significativas em termos ambientais.

**PALAVRAS-CHAVE:** organosolv, biomassa, simulação de processos, análise de ciclo de vida, GEE

**ABSTRACT**

Within the H2020 AMBITION project, innovative and energy efficient pre-treatment processes were developed in order to be integrated in a biomass processing improvement concept that would produce liquid streams of sugars and lignin derivatives for applications in bioenergy and added-value products. The objective of this work is to analyse the environmental impacts of organosolv pre-treatment of biomass (wheat straw and eucalyptus residues) using ethanol/water mixtures in order to assess its integration in a multi-product process to produce high sugar yields and recover high quality lignin in a biorefinery concept. The process was modelled in SuperPro Designer (Intelligen Inc.) to determine mass and energy balances as well as to develop the Life Cycle Inventory (LCI). The Life Cycle Assessment (LCA) was performed using SimaPro 9.0 software (PRé Consultants BV) with the Ecoinvent 3.5 database and compared with classical industrial scale pre-treatment processes (e.g. steam explosion). The organosolv process with ethanol with a standard liquid-to-solid ratio (LSR) of 10, presents, in terms of GHG emissions (in a gate-to-gate approach), slightly higher GHG emissions than those obtained for the steam explosion, leading to the conclusion that a reduction in the solid-liquid ratio in organosolv technology causes significant environmental improvements.

**KEYWORDS:** organosolv, biomass, process simulation, life cycle assessment, GHG

## INTRODUÇÃO

A crescente procura de energia e a dependência global da produção de energia dos combustíveis fósseis, fazem aumentar a pressão sobre a utilização de matérias-primas mais sustentáveis e renováveis (Abas et al., 2015). Os resíduos agrícolas e florestais, como qualquer outra biomassa vegetal, consistem em três macromoléculas principais, celulose, hemicelulose e lenhina. A diversidade de bioprodutos que podem ser obtidos a partir de biomassa num conceito de biorrefinaria está enquadrada no panorama da bioeconomia. Contudo, para se atingir este nível, a biomassa deve ser eficazmente pré-tratada de forma a que cada fração esteja disponível para valorização. O pré-tratamento da biomassa é considerado um passo importante e muitas vezes restritivo no processamento energeticamente eficiente da biomassa numa biorrefinaria (Girio et al., 2010). É um dos principais pontos de estrangulamento de toda a tecnologia avançada, embora até muito recentemente esta visão não tenha sido claramente assumida pela indústria. Por norma, um método eficaz de pré-tratamento deve ser avaliado com base nos seguintes critérios: (i) minimização da geração de compostos inibidores para hidrólise enzimática e fermentação; (ii) diminuição (ou idealmente a não utilização) da carga enzimática necessária para uma hidrólise eficiente; (iii) minimização das perdas de açúcares; (iv) separação com elevada pureza dos três componentes da biomassa lenhocelulósica, e (iv) minimização dos consumos energéticos. Na maioria das unidades de demonstração de produção de bioetanol 2G, as atuais tecnologias de pré-tratamento não proporcionam, por ex., uma valorização eficiente das frações de biomassa nomeadamente para a valorização da lenhina, que é normalmente utilizada apenas para produção de energia (por exemplo, combustão direta). Além disso, as tecnologias atuais à escala comercial normalmente utilizam apenas um tipo de biomassa e requerem um consumo elevado de energia. Portanto, é desejável que se utilizem processos de pré-tratamento mais eficientes, mais sustentáveis, que tenham baixas necessidades energéticas (ex. que requeiram temperaturas na ordem dos 120 – 140 °C), e que adicionalmente permitam a separação seletiva de celulose, hemicelulose e lenhina, com o intuito de recuperar a lenhina e outros compostos para posterior conversão em coprodutos de valor acrescentado.

As tecnologias tradicionais de pré-tratamento da biomassa dependem tipicamente dum compromisso entre a adição de catalisadores (por exemplo nos processos ácido sulfúrico, dióxido de enxofre) e o uso de temperaturas elevadas, o que resulta em gastos operatórios (OPEX) elevados, e a separação e valorização ineficientes de todas as frações de biomassa. Mais recentemente, os pré-tratamentos hidrotérmicos conquistaram algum avanço tecnológico devido a uma utilização mais eficiente das matérias-primas, evitando assim a geração de resíduos e tendo um baixo impacto ambiental, corroborando os princípios sustentáveis das biorrefinarias (Gullón et al., 2012) e permitindo uma integração de valor acrescentado com a conversão termoquímica. Por esta razão, os processos de base hidrotérmica foram amplamente estudados e testados à escala piloto/demo (Iogen, Ottawa, Canadá; Inbicon/DONG Energy, Kalundborg, Dinamarca; SEKAB, Örnköldsvik, Suécia; Abengoa, Babilafuente, Espanha; e Clariant, Straubing, Alemanha) e em instalações industriais: Abengoa, Hugoton-USA; Beta-Renewables, Crescentino, Itália; St1, Finlândia; GranBio, Alagoas, Brasil e Raízen, Piracicaba, Brasil. No entanto, apenas a St1, a GranBio e a Raízen operam atualmente à escala comercial, tentando ultrapassar os elevados custos CAPEX e OPEX. Recentemente, a Clariant começou a construir a sua primeira fábrica de bioetanol 2G em Podari, Roménia, e ainda com base na sua tecnologia Sunliquid®, foram contratados acordos de licença para quatro novas fábricas comerciais avançadas de bioetanol 2G na Eslováquia, Polónia, China e Bulgária.

Embora os pré-tratamentos hidrotérmicos tenham muitas vantagens, nomeadamente a hidrólise seletiva de hemiceluloses juntamente com a produção de uma pasta de celulose com digestibilidade enzimática significativamente melhorada, não são adequados para a separação e produção de lenhina de alto valor acrescentado (Moniz et al., 2013; Rossberg et al., 2014; Viola et al., 2008). A remoção da lenhina pode ser obtida através de vários processos de pré-tratamento, nomeadamente os conhecidos processos ao sulfato (*kraft*) ou ao sulfito utilizados na indústria da pasta e do papel. No entanto, estes processos são dirigidos à obtenção de celulose, produzindo lenhina de baixa qualidade, sendo a separação da hemicelulose também ineficiente. Neste sentido, os processos organosolv representam não só uma alternativa importante para a deslenhificação da biomassa e consequente obtenção de lenhinas de alto valor acrescentado, bem como para a potencial separação eficiente das outras frações poliméricas, celulose e hemicelulose.

O pré-tratamento organosolv envolve o processamento de materiais lenhocelulósicos com solventes orgânicos (temperaturas usualmente na gama de 180 – 200 °C) para o fracionamento da biomassa. Durante o processo, os solventes dissolvem eficazmente a lenhina e parte da hemicelulose, que pode ser assim separada da lenhina (Sannigrahi and Ragauskas, 2013; Zhao et al., 2009). O processo de pré-tratamento organosolv abrange uma vasta gama de solventes orgânicos tais como álcoois, cetonas e ácidos orgânicos (Mittal et al., 2015). Nos últimos anos tem surgido o interesse na utilização de etanol como solvente devido ao seu baixo ponto de ebulição, baixo custo e fácil recuperação da lenhina de alta qualidade obtida.

Recorrendo a ferramentas de engenharia de processos é possível avaliar o pré-tratamento da biomassa, bem como todo o processamento a jusante, com ênfase nas combinações ótimas de processos? individuais para alcançar um desempenho global ótimo. Juntamente com a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) – ISO 14040/44 –, pode-se avaliar a configuração de processo mais eficiente, rentável e sustentável para o sistema de fracionamento da biomassa para obter lenhina de alta qualidade. Além disso, a utilização de abordagens inovadoras para o sistema de

fracionamento pode levar a menores impactos ambientais, nomeadamente o potencial de redução de emissões de GEE.

O principal objetivo deste trabalho consiste na avaliação da viabilidade do pré-tratamento organosolv (utilizando etanol como solvente) com dois tipos de biomassa (palha de trigo e resíduos de eucalipto), tendo em conta os dados experimentais obtidos em laboratório, em comparação com os processos clássicos de pré-tratamento à escala industrial (e.g. explosão com vapor). Para esta avaliação comparativa, os balanços de massa e energia foram efetuados recorrendo à ferramenta de simulação de processos SuperPro Designer (Intelligen, Inc.), de forma a desenvolver o Inventário de Ciclo de Vida e conseqüentemente realizar a ACV com recurso à ferramenta SimaPro e à base de dados Ecoinvent, para a análise das emissões de GEE e outras categorias de impacto ambiental.

## MÉTODOS

### Matéria-Prima

A biomassa residual lenhocelulósica, como a palha de trigo (WS) e os resíduos de eucalipto (ER), são matérias-primas representativas do Sul da Europa, bem dispersas e significativamente disponíveis em regiões geográficas de curto raio de recolha (Faraco and Hadar, 2011; Kim and Dale, 2004). Por conseguinte, foram escolhidas para avaliar o potencial de processos organosolv em comparação com a explosão de vapor (StEx) para gerar bioprodutos provenientes da (hemi)celulose e lenhina, bem como bioprodutos de valor acrescentado (e.g. oligossacáridos). A Tabela 1 mostra a composição da WS e ER analisada neste trabalho. A caracterização química foi realizada utilizando os métodos descritos na literatura (Carvalho et al., 2009). O teor de celulose em WS é uma fonte adequada de glucose, após hidrólise enzimática, a ser utilizada para produzir biocombustíveis avançados, enquanto que o elevado teor de xilano é particularmente interessante para a extração de oligossacáridos de alto valor acrescentado para aplicações alimentares. Além disso, o teor de lenhina em ER é adequado para processos de recuperação de lenhina de alta qualidade, tais como as tecnologias baseadas em organosolv.

Tabela 1. Composição da palha de trigo (WS) e resíduos de eucalipto (ER), em base seca, utilizados neste trabalho

Composição (%)	Matéria-Prima	
	WS	ER
Acetato	2.60	3.40
Celulose	32.17	40.63
Xilano	19.93	14.37
Arabinano	2.10	0.41
Manano	0.00	0.94
Galactano	0.90	1.00
Acetato	2.60	3.40
Lenhina	14.77	23.28
Lenhina solúvel	1.43	4.63
Extrativos	7.00	3.86
Cinza	12.37	0.94
Outros sólidos	6.73	6.54
Total	100.00	100.00

### Design conceptual do processo de pré-tratamento

O objetivo deste trabalho consiste na avaliação das vantagens económicas e ambientais e os *bottlenecks* dos processos de pré-tratamento organosolv em comparação com a explosão com vapor. Estas tecnologias de pré-tratamento da biomassa podem ser vistas como diferentes possibilidades para a produção de açúcares C5 e C6, produtos de lenhina (celulolenhina - lenhina com elevado teor de celulose, normalmente utilizada para caldeiras e fornos; e lenhina técnica - lenhina de alta qualidade para maior valorização em produtos de alto valor) e produtos de valor acrescentado (por exemplo, oligossacáridos), no sentido de avaliar a opção mais adequada para uma maior integração num conceito de biorrefinaria (para a produção avançada de biocombustíveis e bioprodutos). Assim, foram considerados os seguintes processos e cenários no âmbito deste estudo: (i) explosão com vapor clássica para ambas as matérias-primas (StEx-WS e StEx-ER); (ii) etanol-organosolv com uma razão líquido/sólido (RLS) de 10 (EtOH-WS e EtOH-ER). Segue-se uma descrição detalhada do desenho conceptual do processo considerado para cada tecnologia de pré-tratamento.

Explosão com vapor (*Steam Explosion*): Foi considerada a abordagem clássica de explosão com vapor (StEx) industrial. A matéria-prima lenhocelulósica (WS ou ER) com 10 % de humidade é introduzida num moinho a fim de moer a biomassa em partículas mais pequenas. A biomassa moída entra no reator StEx e é pressurizada a 19 bar com vapor saturado a 212 °C. A biomassa é mantida dentro do reator nestas condições durante 10 minutos. Após este

tempo, a mistura é despressurizada à pressão atmosférica para um tanque de expansão. A fração líquida (rica em pentoses) é enviada para um evaporador para recuperação de açúcares C5 sob a forma de xarope. A fração sólida é enviada para um reator de hidrólise enzimática com 20 % (m/m) de carga sólida e uma carga enzimática de 0,1 g/g de celulose e mantida a 50 °C durante 48 horas, não se considerando necessária a utilização de tampão. Os sólidos (celulolenhina) são recuperados após a filtração do hidrolisado e os açúcares C6 recuperados como xarope após evaporação.

**Organosolv-Etanol:** A matéria-prima lenhocelulósica (WS ou ER) com 10 % de humidade é moída em partículas mais pequenas, entrando posteriormente num reator organosolv, sendo depois misturada com uma solução de etanol:água (1:1 m/m) numa RLS de 10 para 1, não sendo adicionado qualquer catalisador. Após 2 horas a 190 °C, a fração líquida rica em hemicelulose/lenhina é separada da fração sólida e introduzida num evaporador para recuperação de etanol e, conseqüentemente, a lenhina de alta qualidade (lenhina técnica) precipita, sendo recuperada de seguida após centrifugação. Os oligossacáridos presentes na fração líquida da centrifugação são recuperados após a evaporação de filme descendente. A fração sólida (rica em celulose) é então lavada com uma solução etanol:água (1:1 m/m), na mesma quantidade que no reator organosolv, e depois filtrada num filtro de placas. Subseqüentemente, é lavada com água na mesma quantidade total que na lavagem anterior e depois filtrada. Os líquidos de lavagem são misturados e depois alimentados no evaporador para recuperação de etanol. Os sólidos lavados são alimentados no reator de hidrólise enzimática, com 20 % (m/m) de carga sólida e uma carga enzimática de 0,1 g/g de celulose e mantidos a 50 °C durante 48 horas. Os sólidos (celulolenhina) são recuperados após a filtração do hidrolisado e os açúcares C6 recuperados como um xarope após evaporação.

### Simulação de Processos

Os balanços de massa e energia foram obtidos por simulação de processos utilizando o software SuperPro Designer v10.0 (Intelligen, Inc.). O principal objetivo deste procedimento era determinar as necessidades de matérias-primas, utilidades e necessidades energéticas. Para cada pré-tratamento (StEx e Organosolv), a desconstrução e o fracionamento da biomassa foram adaptados a partir de dados experimentais obtidos à escala laboratorial e à escala piloto para as reações resumidas na Tabela 2. A hidrólise enzimática da fração sólida obtida no pré-tratamento foi também adaptada nos modelos utilizando as conversões na Tabela 2 (Eq. 20, 21, 22). Para cada cenário, as conversões das reações foram adaptadas de resultados experimentais obtidos pelo ENEA (StEx-WS e StEx-ER) e pelo LNEG (EtOH-WS e EtOH-ER).

Tabela 2. Reações e conversões consideradas no modelo implementado em SuperPro Designer para cada biomassa

Reação	Conversão	
	EtOH-WS	EtOH-ER
1 Celulose + H <sub>2</sub> O → Glucose	2.09	5.42
2 Celulose → Gluco-oligossacáridos (GlcOS)	1.08	0.00
3 Celulose → HMF + 2H <sub>2</sub> O	0.06	2.02
4 Xilano + H <sub>2</sub> O → Xilose	5.93	2.76
5 Xilano → Xilo-oligossacáridos (XOS)	15.76	37.62
6 Xilano → Furfural + 2H <sub>2</sub> O	2.48	7.20
7 Arabinano + H <sub>2</sub> O → Arabinose	64.75	64.75
8 Arabinano → Arabino-oligossacáridos (AOS)	16.88	0.00
9 Arabinano → Furfural + 2H <sub>2</sub> O	0.00	0.00
10 Acetato → Ácido Acético	80.78	80.32
11 Lenhina insolúvel → Lenhina solúvel (R)	54.82	80.25
12 Lenhina Solúvel (R) → Lenhina solúvel	0.05	0.05
13 Lenhina Solúvel (R) → Lenhina insolúvel	0.95	0.95
14 Galactano + H <sub>2</sub> O → Galactose	5.93	2.76
15 Galactano → Galacto-oligossacáridos (GalOS)	15.76	37.62
16 Galactano → HMF + 2H <sub>2</sub> O	0.00	0.00
17 Manano + H <sub>2</sub> O → Manose	5.93	2.76
18 Manano → Manano-oligossacáridos (ManOS)	15.76	37.62
19 Manano → HMF + 2H <sub>2</sub> O	0.00	0.00
20 Celulose + H <sub>2</sub> O → Glucose	68.50	71.70
21 Xilano + H <sub>2</sub> O → Xilose	87.20	85.00
22 Arabinano + H <sub>2</sub> O → Arabinose	100.00	100.00

Para todos os cenários, foi considerado um processamento de biomassa de 100 000 ton/ano (com 10 % de humidade).

Análise de Ciclo de Vida (ACV)

A fim de avaliar os impactos ambientais destas tecnologias de pré-tratamento num contexto industrial (por exemplo, emissões de GEE), foi aplicada a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). O principal objetivo da ACV era avaliar a redução das emissões de GEE do processo organosolv em comparação com o processo clássico de *steam explosion*. A unidade funcional (UF) escolhida para esta avaliação foi 1 kg de biomassa lenhocelulósica seca processada – WS ou ER –, num conceito *gate-to-gate* utilizando os softwares SimaPro v9.0 (LNEG) e GaBi v9.2 (ENEA), ambos utilizando a base de dados Ecoinvent (v3.5) e aplicando o método de cálculo ILCD 2011 Midpoint+. Numa avaliação *gate-to-gate*, o cultivo, recolha e transporte da biomassa não são considerados. Contudo, os recursos e a matéria-prima utilizados em cada secção do processo foram avaliados num conceito *cradle-to-gate*. O *mix* energético EU-27 (médio) foi utilizado na análise. O Inventário do Ciclo de Vida (*inputs e outputs*) foi desenvolvido considerando os balanços de massa e energia da simulação do processo de *Steam Explosion* (StEx) e do Organosolv-etanol (EtOH) no SuperPro Designer. Para os cenários StEx, foram considerados três subsistemas (SS): SS1 – Pré-tratamento da biomassa, SS2 – Plataforma Bioquímica (Hidrólise Enzimática), SS3 – Recuperação de açúcares C5. Para a tecnologia organosolv-etanol, foram considerados quatro subsistemas: SS1 – Pré-tratamento da biomassa, SS2 – Plataforma Bioquímica (Hidrólise Enzimática), SS3 – Recuperação de lenhina, SS4 – Recuperação de oligossacáridos. O sistema (com entradas, saídas e fronteiras) para os cenários StEx-WS/ER e EtOH-WS/ER estão representados nas Figs. 1 e 2, respetivamente.

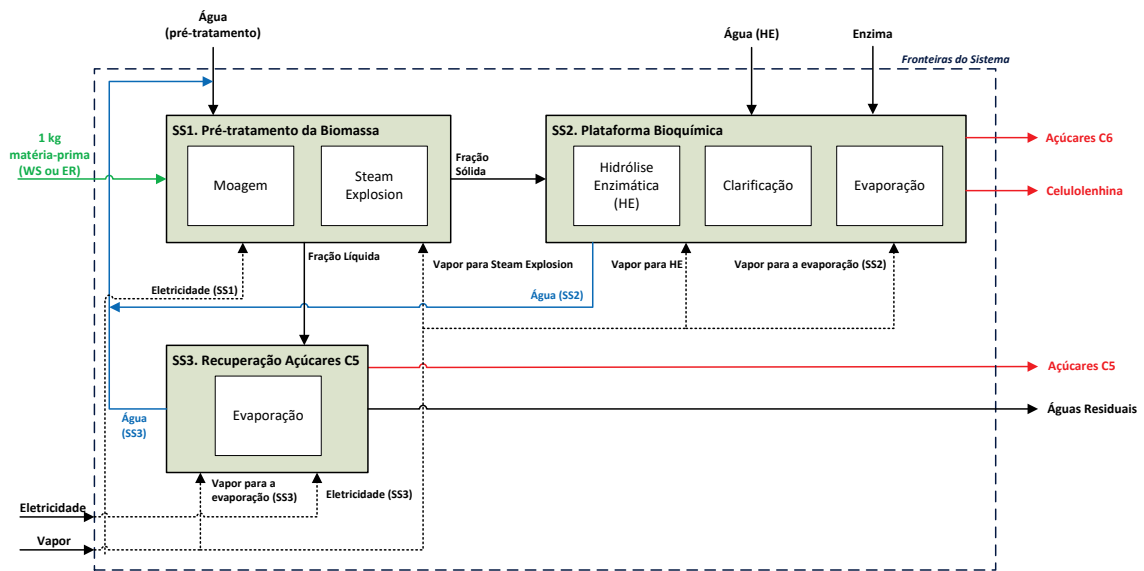


Fig. 1. Fronteiras do sistema, inputs e outputs considerados na ACV com *steam explosion* (*gate-to-gate*)

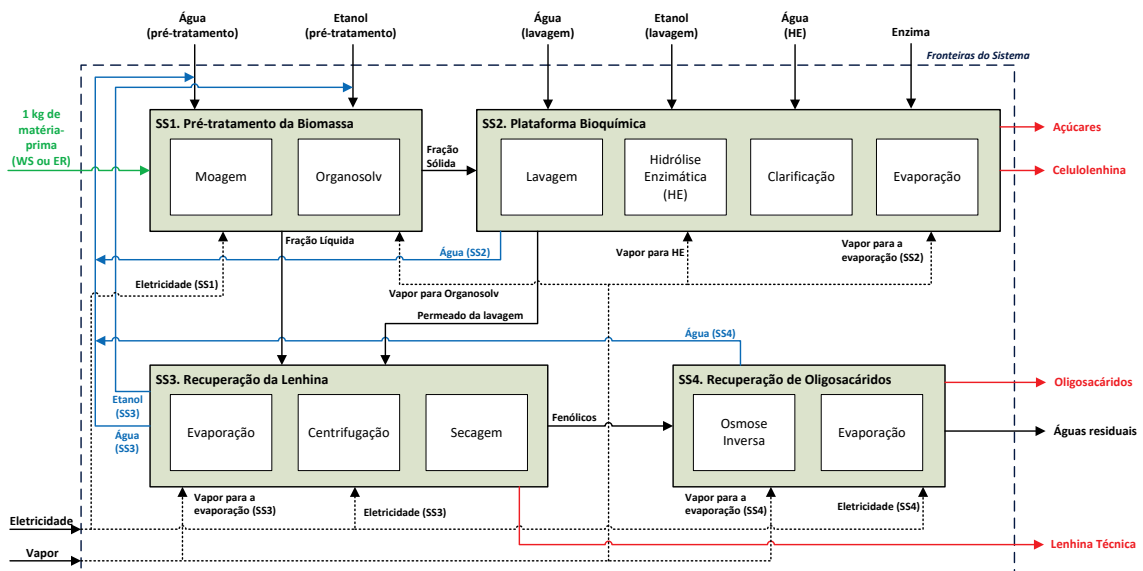


Fig. 2. Fronteiras do sistema, inputs e outputs considerados na ACV com organosolv-etanol (*gate-to-gate*)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Simulação de Processos

Os balanços de massa e energia obtidos dos modelos SuperPro Designer para todos os cenários estão resumidos na Tabela 3. Em termos de balanço de massa, o pré-tratamento organosolv produz potencialmente quantidades mais elevadas de açúcares C6 para ambas as matérias-primas. A fração de oligossacáridos que pode ser recuperada com etanol-organosolv é superior para ER, apesar do menor teor de hemicelulose desta biomassa em comparação com WS. A celulolenhina produzida com o pré-tratamento organosolv é mais elevada do que com StEx para ambas as matérias-primas, apresentando o EtOH-WS um valor 50% mais elevado em comparação com o StEx.

Podem ser observadas grandes diferenças no balanço energético, no que diz respeito ao uso de utilidades (principalmente eletricidade) e isto deve-se às diferentes abordagens e necessidades para cada sistema. O StEx requer um maior consumo de eletricidade para a produção de vapor necessário para o pré-tratamento da biomassa, enquanto que os processos organosolv requerem um maior consumo de vapor (média e alta pressão) para aquecer os *reboilers* do evaporador (para a recuperação do etanol e da lenhina). O mesmo comportamento pode ser observado para as necessidades de água de refrigeração (também associado a evaporadores - condensação do solvente recuperado).

Tabela 3. Balanços de massa e energia obtidos em SuperPro Designer para as duas matérias-primas

Componente	Cenário				
	StEx-WS	StEx-ER	EtOH-WS (RLS=10)	EtOH-ER (RLS=10)	
Matéria-Prima (ton/a)	Biomassa (seca)	90 000	90 000	90 000	90 000
	Etanol	-	-	9 990	9 990
	Enzima	2 503	3 128	2 802	3 388
	Água	157 548	258 214	264 994	206 505
Produtos (ton/a)	Lenhina Técnica	-	-	8 062	18 161
	Açúcares C6	25 108	25 058	34 016	33 018
	Açúcares C5	21 048	18 841	-	-
	Oligossacáridos	-	-	6 661	9 977
	Celulolenhina (sólida)	42 261	41 277	64 014	46 964
Utilidades (Mton/a)	Eletricidade (MWh/a)	11 936	14 620	7 105	7 542
	Vapor	1 295	1 521	3 720	3 663
	Vapor (alta pressão)	197	197	1 209	561
	Água de arrefecimento	-	-	101 853	90 188

Análise de Ciclo de Vida (ACV)

Após a compilação do Inventário de Ciclo de Vida para cada processo, os dados foram implementados no software SimaPro (Organosolv-Etanol) e GaBi (StEx) a fim de realizar a ACV. O método de cálculo utilizado compila as emissões de GEE (em kg CO<sub>2eq</sub>. por UF) na categoria de Alterações Climáticas. Na Fig. 3 está representada uma comparação entre todas as tecnologias avaliadas relativamente aos subsistemas de pré-tratamento (SS1) e hidrólise enzimática (SS2). Pode-se verificar que, apesar dos melhores resultados em termos energéticos, o Organosolv-Etanol apresenta emissões de GEE mais elevadas no SS1 que no caso do StEx, em grande parte devido à não recuperação total do solvente (etanol), que tem impacto direto nas emissões de GEE, se for considerado ter uma origem fóssil. De notar ainda que, no caso do SS2, para a biomassa proveniente do Organosolv-Etanol dos resíduos de eucalipto (ER), há uma ligeira redução das emissões de GEE devido ao menor consumo de vapor na evaporação dos açúcares. É expectável que uma redução da RLS, sem baixar os rendimentos, conduza a uma redução das emissões de GEE associadas ao uso de fontes fósseis e, portanto, se tornem uma alternativa mais sustentável ao *steam explosion* clássico.

Adicionalmente, a fim de avaliar o impacto do processamento a jusante para a valorização dos subprodutos obtidos nos processos organosolv, os subsistemas SS3 e SS4 foram avaliados também em termos de emissões GEE. Na Fig. 4 são apresentadas as emissões de GEE do pré-tratamento organosolv-etanol para a secção de recuperação de lenhina e secção de recuperação de oligossacáridos. Pode-se observar que a recuperação da lenhina representa a principal contribuição para as emissões globais de GEE devido à recuperação de solventes por evaporação, que está incluída neste subsistema e requer uma quantidade significativa de vapor (que é gerado por fontes fósseis). Por outro lado, a recuperação dos oligossacáridos não representa uma contribuição importante para as emissões globais de GEE, uma

vez que as necessidades de vapor e eletricidade não são tão problemáticas como noutras secções destes processos. É importante assinalar que o tipo de matéria-prima utilizada não tem influência nesta fase do processamento a jusante.

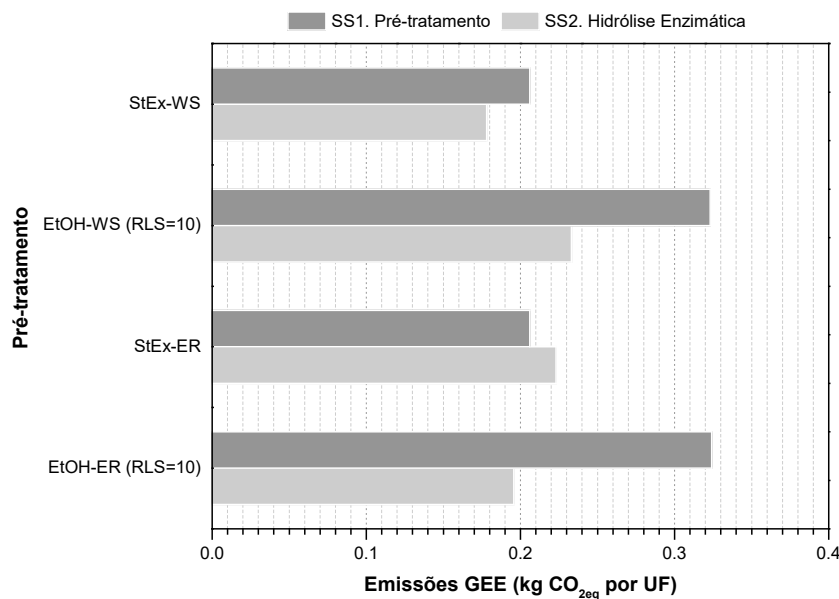


Fig. 3. Emissões de GEE dos subsistemas de pré-tratamento e hidrólise enzimática para os dois tipos de biomassa

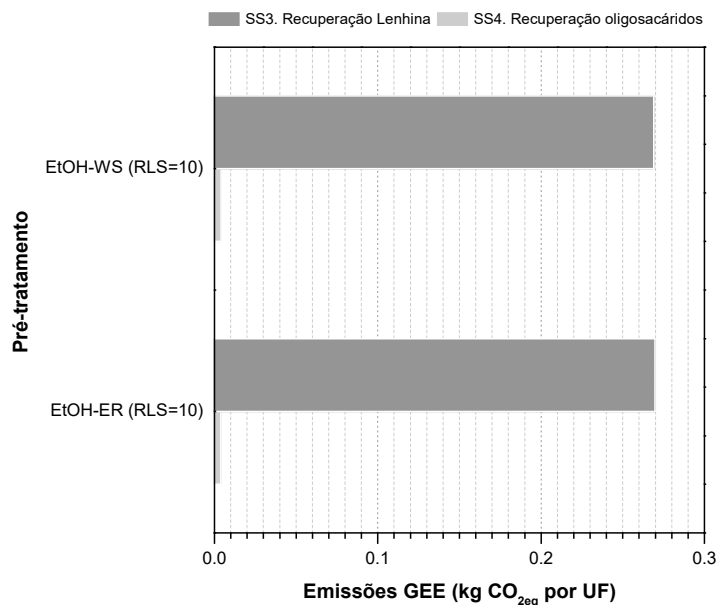


Fig. 4. Emissões de GEE dos subsistemas de recuperação de lenhina e oligossacáridos para os dois tipos de biomassa

#### COMENTÁRIOS FINAIS

O pré-tratamento de resíduos agrícolas e florestais com organosolv-etanol demonstrou ser uma alternativa válida do ponto de vista energético em relação ao *steam explosion* clássico, apresentando, no entanto, emissões de GEE superiores à tecnologia industrialmente implementada. De qualquer forma, os resultados mais recentemente obtidos sugerem que a utilização de RLS mais baixas (dentro da viabilidade técnica), temperaturas de processo ligeiramente mais baixas e mantendo a ausência de catalisadores, seja possível atingir reduções consideráveis nas emissões de GEE. A utilização de etanol de origem renovável (como solvente), poderá também ter um impacto direto na redução das emissões de GEE. Extrapolações para biorrefinarias totalmente integradas, nomeadamente onde os fluxos de açúcares aqui produzidos podem ser convertidos no próprio solvente utilizado, devem também ser (cuidadosamente)

consideradas. Para além disso, as metodologias de poupança de energia, tais como a integração de calor, devem ser um tópico importante para uma investigação mais aprofundada em trabalhos futuros.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho de investigação foi realizado no âmbito projeto AMBITION financiado pelo programa-quadro europeu H2020 (n.º 731263). Agradece-se à Doutora V. Fatta e ao Doutor E. Viola (ENEA) pelo trabalho de simulação de processos para o pré-tratamento *Steam Explosion*. Este trabalho foi efetuado na Infraestrutura de Investigação para a Biomassa e a Bioenergia (BBRI - Biomass and Bioenergy Research Infrastructure) - LISBOA-01-0145-FEDER-022059, financiada pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional para a Competitividade e Internacionalização (PORTUGAL2020), do Programa Operacional Regional Lisboa Portugal (Lisboa 2020) e do Programa Operacional Regional Norte Portugal (Norte 2020) sob o acordo de parceria Portugal 2020.

#### REFERÊNCIAS

- Abas, N., Kalair, A., Khan, N., 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures* 69, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>
- Carvalho, F., Silva-Fernandes, T., Duarte, L.C., Gírio, F.M., 2009. Wheat straw autohydrolysis: Process optimization and products characterization. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 153, 84–93. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8448-0>
- Faraco, V., Hadar, Y., 2011. The potential of lignocellulosic ethanol production in the Mediterranean Basin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.050>
- Gírio, F.M., Fonseca, C., Carvalho, F., Duarte, L.C., Marques, S., Bogel-Lukasik, R., 2010. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol.* 101, 4775–4800. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.01.088>
- Gullón, P., Román, A., Vila, C., Garrote, G., Parajó, J.C., 2012. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 6, 219–232. <https://doi.org/10.1002/bbb.339>
- Kim, S., Dale, B.E., 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy* 26, 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.002>
- Mittal, A., Vinzant, T.B., Brunecky, R., Black, S.K., Pilath, H.M., Himmel, M.E., Johnson, D.K., 2015. Investigation of the role of lignin in biphasic xylan hydrolysis during dilute acid and organosolv pretreatment of corn stover. *Green Chem.* 17, 1546–1558. <https://doi.org/10.1039/c4gc02258k>
- Moniz, P., Pereira, H., Quilhó, T., Carvalho, F., 2013. Characterisation and hydrothermal processing of corn straw towards the selective fractionation of hemicelluloses. *Ind. Crops Prod.* 50, 145–153. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2013.06.037>
- Rosberg, C., Steffien, D., Bremer, M., Koenig, S., Carvalho, F., Duarte, L.C., Moniz, P., Hoernicke, M., Bertau, M., Fischer, S., 2014. Pulp properties resulting from different pretreatments of wheat straw and their influence on enzymatic hydrolysis rate. *Bioresour. Technol.* 169, 206–212. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.06.100>
- Sannigrahi, P., Ragauskas, A.J., 2013. Fundamentals of Biomass Pretreatment by Fractionation. *Aqueous Pretreat. Plant Biomass Biol. Chem. Convers. to Fuels Chem.*, Wiley Online Books. <https://doi.org/doi:10.1002/9780470975831.ch10>
- Viola, E., Zimbardi, F., Cardinale, M., Cardinale, G., Braccio, G., Gambacorta, E., 2008. Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants. *Bioresour. Technol.* 99, 681–689. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.02.001>
- Wertz, J.-L., Bédué, O., 2013. *Lignocellulosic Biorefineries*, 1st ed, EPFL Press. EPFL Press, Lausanne, Switzerland. <https://doi.org/10.1201/b15443-4>
- Zhao, X., Cheng, K., Liu, D., 2009. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, 815–827. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1883-1>