



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**

**Departamento de Engenharia Química**

**Avaliação Multicritério do Potencial de  
Produção de Bioetanol Através  
de Resíduos Florestais e Agrícolas**

**AFONSO VAZ PALOS FONTES**

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Isabel Maria da Silva João e

Doutor João Miguel Alves da Silva

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais: Doutora Isabel Maria da Silva João

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão

**Dezembro de 2021**

*Tu nunca poderás atravessar o oceano.  
A menos que tenhas a coragem de perder a costa de vista.  
Cristóvão Colombo*

# AGRADECIMENTOS

Por mais longe que algum dia possamos chegar, não nos podemos jamais esquecer de como eramos no início da nossa jornada e das quedas que sofremos até começarmos a andar e, inclusive, até começarmos a pensar em algum dia vir a correr. Mas mais importante do que tudo isso é nunca nos esquecermos, em momento algum, daqueles que, indo ao desconhecido, arriscaram, apostaram, acreditaram e confiaram em nós para nos fazer crescer.

Em primeiro lugar, expresso o meu enorme agradecimento aos meus Professores Orientadores que, durante a elaboração do presente estudo, me guiaram, apoiaram, ensinaram e reforçaram os meus conhecimentos: Um Muito Obrigado à Professora Isabel João e ao Professor João Silva.

Em segundo lugar, agradeço à Casa que, durante 5 anos, me acolheu e me transmitiu muito mais do que conhecimentos científicos, ensinando-me a pensar pragmaticamente e “fora da caixa” numa perspetiva não apenas individual, mas principalmente de equipa: Um Muito Obrigado ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

É fundamental tentar apreender o máximo e o melhor possível daquilo que nos transmitem nas aulas teóricas e práticas, pois, mais cedo ou mais tarde, tudo será necessário, de alguma forma. É tanto melhor, se aprendermos a aprender por nós próprios, procurando querer sempre saber mais e, sobretudo, estabelecer uma relação entre tudo aquilo que aprendemos para chegar à próxima aprendizagem. Mas não menos importante é saber aprender com os nossos colegas, pelo que este terceiro agradecimento é destinado às Minhas Colegas e aos Meus Colegas de antigos grupos, de carteira, de intervalo e de refeições: Um Muito Obrigado a Todos e a cada Um de Vós individualmente.

Para concluir, manifesto a minha profunda gratidão para com a minha Família por todo o apoio, compreensão, paciência, força e motivação incondicionais, nunca me deixando “sem rede”: Um Muito Obrigado aos meus Pais, aos meus Avós e aos meus Padrinhos.

UM BEM HAJA A TODOS!

# RESUMO

Vivemos em contagem decrescente. Com o fim à vista das reservas de petróleo, todos os recursos que nos chegam através do seu processamento e que suportam, confortam e regulam o nosso dia-a-dia prontamente terão o seu término. Encontrar e consolidar fontes alternativas de energia, de preferência limpas, renováveis e, sobretudo, sustentáveis, para a sobrevivência do Homem nunca foi tão necessário. A adoção de políticas de economia circular que possibilitem recuperar, transformar e reaproveitar produtos à partida sem utilidade, destino e valor algum, para a produção de recursos que façam funcionar todo um sistema económico minimiza o impacto ambiental resultante do descarte desses resíduos, permite criar postos de trabalho e diminuir os custos decorrentes da produção. Neste contexto, os biocombustíveis de segunda geração assumem um papel principal na mudança do rumo da Indústria e da Sociedade. O Bioetanol encontra-se neste caminho, que é imperioso percorrer. Partindo de uma revisão bibliográfica referente aos últimos anos em que se relata os diversos tipos de tecnologias passíveis de serem utilizadas num processo de produção de Bioetanol de segunda geração e se analisam seus respetivos pontos fortes e fracos, apresenta-se um estudo que, além de abordar a situação do país face a esta temática, permitiu eleger o melhor processo de produção de Bioetanol 2G a implementar em Portugal, a partir essencialmente de resíduos florestais e agrícolas existentes em território nacional. Para o efeito, construíram-se dois modelos multicritério de avaliação e de apoio à decisão, recorrendo ao *software* M-MACBETH. Enquanto o 1º modelo permitiu determinar os resíduos com maior potencial para a produção de Bioetanol, o 2º modelo possibilitou selecionar a melhor tecnologia de produção deste biocombustível, que utiliza como matéria-prima os resíduos selecionados no 1º modelo. Com efeito, no 1º modelo, a avaliação multicritério conduziu à seleção dos resíduos de eucalipto, de *Paulownia Tomentosa*, de tabaco, de castanha, de milho, de trigo e de cevada, como os mais promissores para a produção de Bioetanol e, no 2º modelo, a avaliação multicritério efetuada conduziu ao processo de produção mais atrativo do ponto de vista tecnológico, que é aquele que, partindo de resíduos de eucalipto, recorre a um pré-tratamento Organossolv de etanol/água, seguido de uma hidrólise enzimática e de uma fermentação alcoólica efetuadas em simultâneo. Efetuou-se ainda uma análise custo-benefício, suportada numa breve estimativa dos custos de produção dos diversos processos tecnológicos em estudo, tendo elegido, como mais promissoras, não só a opção acima referida de resíduos de eucalipto, mas também a opção que, utilizando resíduos de *Paulownia Tomentosa* como matéria-prima, é capaz de produzir Bioetanol a partir de um pré-tratamento de Autohidrólise com dois estágios, seguido de uma hidrólise enzimática e de uma fermentação alcoólica efetuadas separadamente. Para além destas opções, também poderá ser promissora a utilização de resíduos de castanha num pré-tratamento de hidróxido de sódio, seguido de uma hidrólise enzimática e de uma fermentação alcoólica efetuadas em simultâneo, se bem que com um muito menor benefício, mas também com um custo inferior. Concluiu-se que os resíduos florestais e agrícolas apresentam potencial relevante para motivar uma aposta na sua recolha e tratamento à escala industrial e para implementação de um modelo de negócio.

**Palavras-chave:** Resíduos de Biomassa; Portugal; Economia Circular; Sustentabilidade; Bioetanol 2G; Avaliação Multicritério; MACBETH

# ABSTRACT

We live in countdown. With the end in sight of the oil reserves, all the resources that arrive to us through their processing and that support, comfort and regulate our daily lives will promptly end. Finding and consolidating alternative energy sources, preferably clean, renewable and, above all, sustainable, for the survival of Man has never been more necessary. The adoption of circular economy policies that make it possible to recover, transform and reuse products without any use, destination, or value at the outset, for the production of resources that make an entire economic system work, minimizes the environmental impact resulting from the disposal of this waste, allows the creation of stations of labor and lowers production costs. In this context the second-generation biofuels assume a main role in changing the course of Industry and Society. Bioethanol is on this path, which is imperative. Based on a literature review referring to the last few years in which the various types of technologies that can be used in a second generation Bioethanol production process are reported and their respective strengths and weaknesses are analyzed, a study is presented that, in addition to addressing the country's situation in relation to this issue, allowed for the choice of the best 2G Bioethanol production process to be implemented in Portugal, based essentially on forestry and agricultural waste existing in the national territory. For this purpose, two multicriteria evaluation and decision support models were built, using the M-MACBETH software. While the 1st model made it possible to determine the residues with the greatest potential for the production of Bioethanol, the 2nd model made it possible to select the best production technology for this biofuel, which uses the residues selected in the 1st model as raw material. Indeed, in the 1st model, the multi-criteria evaluation led to the selection of eucalyptus, *Paulownia Tomentosa*, tobacco, chestnut, corn, wheat and barley residues as the most promising for the production of Bioethanol, and in the 2nd In this model, the multi-criteria evaluation carried out led to the most attractive production process from a technological point of view, which is the one that, starting from eucalyptus residues, uses an Organosolv pre-treatment of ethanol/water, followed by an enzymatic hydrolysis and an alcoholic fermentation carried out simultaneously. A cost-benefit analysis was also carried out, supported by a brief estimate of the production costs of the various technological processes under study, having chosen, as the most promising, not only the aforementioned option of eucalyptus residues, but also the option that, using *Paulownia Tomentosa* residues as raw material, is capable of producing Bioethanol from a two-stage Autohydrolysis pre-treatment, followed by an enzymatic hydrolysis and an alcoholic fermentation carried out separately. In addition to these options, the use of chestnut residues in a pre-treatment of sodium hydroxide may also be promising, followed by an enzymatic hydrolysis and an alcoholic fermentation carried out simultaneously, although with much less benefit, but also with a lower cost. It was concluded that forestry and agricultural waste has a relevant potential to encourage a commitment to its collection and treatment on an industrial scale and to implement a business model.

**Keywords:** Biomass Residues; Portugal; Circular Economy; Sustainability; 2G Bioethanol; Multicriteria Assessment; MACBETH

# ABREVIATURAS

AHP: Analytic Hierarchy Process  
ANP: Analytic Network Processes  
Apetro: Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas  
APPB: Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis  
ARAS: Additive Ratio Assessment  
BG:  $\beta$ -Glucosidades  
BWM: Best-Worst Method  
CBH: Celobiohidrolases  
CBP: Consolidated Bioprocessing  
DEMATEL: Decision Making Trial and Evaluation Laboratory Model  
DIC: Instant Controlled Pressure Drop  
EG: Endoglucanases  
ELECTRE: Elimination Et Choix Traduisant la Réalité - Elimination and Choice Expressing Reality  
FAME: Fatty Acid Methyl Ester  
HMF: Hidroximetilfurfural ou 5-Hidroximetil-2-furaldeído  
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry  
LCB: Lignocellulosic Biomass  
LMS: Laccase Mediator System  
MACBETH: Measuring Attractiveness by a Categorical-Based Evaluation Technique  
MAUT: Multiattribute Utility Theory  
MMAD: Metodologia Multicritério de Apoio à Decisão  
ONU: Organização das Nações Unidas  
PMS: Premium Motor Sprint  
PROMETHEE: Preference Ranking Organizations Method for Enrichment Evaluations Techniques  
PSSF: Pre-saccharification followed by Simultaneous Saccharification and Fermentation  
PVC: Cloreto de Polivinil  
SHCF: Separate Hydrolysis and Co-Fermentation  
SHF: Separate Hydrolysis and Fermentation  
SMART: Simple Multi Attribute Rating Technique  
SSCF: Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation  
SSF: Simultaneous Saccharification and Fermentation  
TH: Torabi-Hassini

TOPSIS: Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution

UCO: Used Cooking Oil

UE: União Europeia

USD: United States Dollar

WASPAS: Weighted Aggregates Sum Product Assessment

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. ENQUADRAMENTO</b> .....	1
<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Motivação .....	8
1.3. Objetivo .....	9
1.4. Estrutura .....	9
<b>2. Capítulo 2. PRODUÇÃO DE BIOETANOL 2 G</b> .....	11
<b>2.1. A Biomassa Lenhocelulósica</b> .....	11
<b>2.2. Pré-tratamento</b> .....	17
<b>2.2.1. Finalidade</b> .....	17
<b>2.2.2. Tipos de Pré-Tratamento</b> .....	18
<b>2.2.2.1. Pré-Tratamentos Físicos</b> .....	19
2.2.2.1.1. Queda de pressão controlada instantânea.....	19
2.2.2.1.2. Ultrassons.....	20
<b>2.2.2.2. Pré-Tratamentos Químicos</b> .....	21
2.1.2.2.1. Ácido.....	21
2.1.2.2.2. Alcalino.....	22
2.1.2.2.3. Solventes Orgânicos.....	23
2.1.2.2.4. Ozono.....	24
2.1.2.2.5. Líquidos Iônicos.....	24
<b>2.2.2.3. Pré-Tratamentos Físico-Químicos</b> .....	25
2.2.2.3.1. Explosão de Vapor.....	25
2.2.2.3.2. Oxidação Húmida.....	25
2.2.2.3.3. Oxidação Alcalina.....	26
2.2.2.3.4. Autohidrólise.....	26
<b>2.2.2.4. Pré-Tratamentos biológicos</b> .....	27
<b>2.2.3. Inconvenientes do pré-tratamento</b> .....	28
2.2.3.1. Tipos de compostos inibidores.....	28
2.2.3.2. Tecnologias de destoxificação.....	29
<b>2.3 Hidrólise/Sacarificação</b> .....	30
<b>2.4. Fermentação</b> .....	33
2.4.1. Tipos e configurações industriais de fermentação.....	35
2.4.1.1. Configuração SHF.....	36
2.4.1.2. Configuração SHCF.....	36
2.4.1.3. Configuração SSF.....	37
2.4.1.4. Configuração SSCF.....	38
2.4.1.5. Configuração PSSF.....	38
2.4.1.6. Configuração CBP.....	38
2.4.2. Microorganismos fermentadores.....	39
<b>2.5. Recuperação</b> .....	42
<b>3. Capítulo 3. POTENCIAL DOS RESÍDUOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL</b> .....	44
<b>3.1. Resíduos Agrícolas para a Produção de Bioetanol</b> .....	44
3.1.1. Resíduos de banana.....	44
3.1.2. Resíduos de Ananás.....	46
3.1.3. Resíduos de Limão.....	47
3.1.4. Resíduos de Castanha.....	47
3.1.5. Resíduos de Café.....	48
3.1.6. Resíduos de Cacau.....	49
3.1.7. Resíduos de Azeite.....	50
3.1.8. Resíduos de Cereais.....	50
<b>3.2. Resíduos Florestais para a produção de Bioetanol</b> .....	53
3.2.1. Resíduos de Eucalipto.....	53
3.2.2. Resíduos de Pinheiro.....	54
3.2.3. Resíduos de Faia.....	54
3.2.4. Resíduos de Bambu.....	55



3.2.5. Resíduos <i>Paulownia Tomentosa</i> .....	56
<b>3.3. Outros resíduos com potencial para a produção de Bioetanol.....</b>	<b>58</b>
3.3.1. Resíduos de Cânhamo.....	58
3.3.2. Resíduos de Tabaco.....	59
<b>4. Capítulo 4. A INDÚSTRIA DO BIOETANOL 2G.....</b>	<b>61</b>
4.1. Indústrias de Bioetanol 2 G a nível mundial .....	61
4.2. A Situação do Bioetanol 2G em Portugal.....	66
4.2.1. Tecnologias de Produção.....	66
4.2.2. A incorporação de Biocombustíveis.....	67
<b>4.3. Enquadramento Legal.....</b>	<b>68</b>
4.3.1. Legislação na União Europeia.....	68
4.3.2. O Quadro Legislativo em Portugal.....	72
<b>5. Capítulo 5. SELEÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA E PROCESSOS DE PRODUÇÃO COM RECURSO A METODOLOGIAS MULTICRITÉRIO.....</b>	<b>78</b>
<b>5.1. Tipos de abordagens Multicritério de Apoio à Decisão.....</b>	<b>79</b>
<b>5.2. Seleção dos resíduos com base na abordagem MACBETH.....</b>	<b>82</b>
5.2.1. Estruturação.....	82
5.2.2. Avaliação.....	87
5.2.3. Análise dos Resultados.....	96
<b>5.3. Seleção dos processos de produção com base na abordagem MACBETH.....</b>	<b>99</b>
5.3.1. Estruturação.....	99
5.3.2. Avaliação.....	104
5.3.3. Análise dos Resultados.....	113
<b>6. Capítulo 6: CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....</b>	<b>122</b>
<b>6.1. Conclusões.....</b>	<b>122</b>
<b>6.2. Perspetivas Futuras.....</b>	<b>125</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>127</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da produção de Bioetanol a nível mundial.....	4
Figura 2 - Principais países mundiais produtores de Bioetanol de 1.ª Geração.....	4
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lenhocelulósica.....	12
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura da celulose.....	12
Figura 5 - Representação esquemática de alguns monossacáridos que constituem a hemicelulose.....	13
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de xilana.....	13
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura da glucomanana.....	14
Figura 8 - Unidades Estruturais da lenhina.....	14
Figura 9 - Representação esquemática da estrutura da lenhina.....	15
Figura 10 - Tipos de ligações envolvidas entre as unidades estruturais da lenhina.....	15
Figura 11 - Mecanismos de degradação enzimática da celulose (a), da hemicelulose (b) e da lenhina (c).....	32
Figura 12 - Tipos de configuração industrial de fermentação.....	36
Figura 13 - <i>Beta Renewables</i> , biorrefinaria de Bioetanol de 2.ª Geração, Crescentino, Itália.....	62
Figura 14 - <i>Cellunolix</i> , biorrefinaria de Bioetanol de 2.ª Geração, Kajaani, Finlândia.....	62
Figura 15 - <i>Bioflex</i> , biorrefinaria de Bioetanol de 2.ª Geração, São Miguel dos Campos, Alagoas, Brasil.....	63
Figura 16 - <i>Longlive Bio-technology Co.Ltd Commercial Lemo</i> , biorrefinaria de Bioetanol de 2.ª Geração, Shandong, China.....	63
Figura 17 - <i>Enerkem Alberta Biofuels LP Canadá</i> , biorrefinaria de Bioetanol de 2.ª Geração, Edmonton, Canadá.....	64
Figura 18 - Unidade Industrial de demonstração de produção de Bioetanol de 2.ª Geração, PRAJ, Índia.....	65
Figura 19 - <i>Abengoa Bioenergy Corporation</i> , biorrefinaria de Bioetanol de 2.ª Geração, Hugoton, KS, EUA.....	65
Figura 20 - Árvore de valor para seleção de resíduos com potencial para a produção de Bioetanol 2 G.....	83
Figura 21 - Representação das 25 NUTS III em Portugal.....	84
Figura 22 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “Rendimento em Bioetanol do Resíduo”.....	88
Figura 23 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “Número de NUTS III onde é possível encontrar o resíduo”.....	89
Figura 24 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “Distância Média relativamente à NUT III de referência”.....	90
Figura 25 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “Quantidade Produzida”.....	91
Figura 26 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “Sazonalidade”.....	92
Figura 27 - Referências de ponderação do 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	93
Figura 28 - Matriz de Ponderação MACBETH do 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	94
Figura 29 - Peso dos critérios de avaliação do 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	95
Figura 30 - Tabela das pontuações globais das opções do 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	95
Figura 31 - Árvore de valor com os critérios para a seleção do melhor processo de produção de Bioetanol de 2 G.....	101
Figura 32 - Referências de ponderação do 2.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	104
Figura 33 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “tempo de pré-tratamento”.....	105
Figura 34 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “tempo de configuração de hidrólise e de fermentação utilizada”.....	106
Figura 35 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “número de resíduos alternativos para o mesmo processo de produção”.....	107
Figura 36 - Matriz de julgamentos e diagrama de termómetro para o critério “estado de implementação da tecnologia no mercado”.....	108
Figura 37 - Matriz de julgamentos e função de valor para o critério “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção”.....	109
Figura 38 - Matriz de julgamentos para o critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”.....	110
Figura 39 - Diagrama de termómetro para o critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”.....	110
Figura 40 - Matriz de ponderação MACBETH do 2.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	111
Figura 41 - Peso dos critérios de avaliação do 2.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	112
Figura 42 - Tabela de pontuações globais do 2.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	113
Figura 43: Gráfico Custo-Benefício efetuado pelo software M-MACBETH para as opções mais bem pontuadas do 2.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	119
Figura 44: Gráfico Custo-Benefício efetuado pelo software M-MACBETH apenas com as opções eficientes do 2.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	120

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Principais Diretivas da União Europeia em matéria de biocombustíveis.....	71
Tabela 2 - Métodos Multicritério de Apoio à Decisão utilizados em contexto de energias renováveis.....	80
Tabela 3 - Cidades representativas das NUTS III da Região Norte.....	85
Tabela 4 - Cidades representativas das NUTS III da Região Centro.....	85
Tabela 5 - Cidades representativas das NUTS III da Área Metropolitana de Lisboa e da Região do Alentejo.....	85
Tabela 6 - Cidades representativas das NUTS III do Algarve e das Regiões Autónomas.....	86
Tabela 7 - Rendimento Máximo em Bioetanol possível de se obter nos resíduos em estudo.....	93
Tabela 8 - Processos de Produção de Bioteanol 2 G a partir dos resíduos florestais selecionados no 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	102
Tabela 9 - Processos de Produção de Bioteanol 2 G a partir dos resíduos agrícolas selecionados no 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	103
Tabela 10 - Processos de Produção de Bioteanol 2 G a partir dos resíduos de Tabaco, igualmente selecionados no 1.º Modelo de Avaliação Multicritério.....	103
Tabela 11 - Desempenho dos Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos florestais selecionados anteriormente nos critérios “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”.....	116
Tabela 12 Desempenho dos Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos agrícolas selecionados anteriormente nos critérios “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”.....	117
Tabela 13 Desempenho dos Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos de Tabaco, igualmente selecionados anteriormente, nos critérios “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”.....	117



# CAPÍTULO 1

## ENQUADRAMENTO

### 1. Introdução

#### 1.1. Contextualização

Vivemos tempos de instabilidade energética e de incerteza, no que concerne à sobrevivência futura na Terra com o esgotamento das reservas de petróleo e, conseqüentemente dos seus inúmeros derivados. Indubitavelmente, o Homem, a curto prazo, não mais poderá contar com a energia fornecida pelos combustíveis fósseis, sendo imperativo uma sistemática investigação numa procura de energias alternativas, sem descurar o amadurecimento e o aperfeiçoamento das tecnologias já concebidas, mesmo que algumas destas possam ainda somente existir à escala piloto.

No âmbito desta procura, constata-se que, em termos globais, o setor dos transportes consome 40% da energia, na forma de combustíveis líquidos (*Nanda et al., 2015*), e espera-se que os veículos elétricos representem até 2040 um quarto dos automóveis na estrada, mobilizando 13 milhões de barris (2067 milhões de litros) por dia de petróleo bruto (*BNEF, 2016*). No entanto, esta mudança levará tempo, custos, vontade política e, até que tal aconteça, muitos esforços devem-se concentrar em soluções de curto prazo (*Guerrero et al., 2018*).

Em 2016, as Nações Unidas publicaram a Agenda 2030, na qual constam 17 objetivos para o Desenvolvimento Sustentável. Estes objetivos visam orientar e estimular ações nos próximos quinze anos em áreas de importância crítica para a humanidade e para o planeta (*ONU, 2016*). A Agenda coloca como meta aumentar substancialmente a quantidade de produção global de energia a partir de fontes renováveis até 2030, para abordar seriamente as mudanças climáticas e seus impactos. Em suma, o aumento da produção de energia a partir de fontes renováveis, considerando os critérios de mudança climática, deve-se tornar um imperativo para todos os países (*Guerrero et al., 2018*). Neste sentido, a legislação europeia estabeleceu como objetivo melhorar a eficiência

energética em 32,5% até 2030, (Diretiva de Eficiência Energética 2012/27/UE, recentemente alterada para a Diretiva (UE) 2018/2002) e que, pelo menos, 20% da energia fosse proveniente de recursos renováveis até 2020 (Diretiva de Energia) (Trotta, 2019).

Nos últimos anos, tem sido constante e progressivo o estudo da viabilidade da produção e da comercialização de biocombustíveis à escala global, com vista a minimizar a emissão de gases de efeito estufa e a incentivar o aproveitamento de matérias-primas rapidamente renováveis e facilmente disponibilizadas pela Natureza. Estes combustíveis alternativos não contêm enxofre na sua composição, pelo que não contribuem para as emissões de dióxido de enxofre para a atmosfera. Porém, devido ao facto de apresentarem um teor considerável em oxigénio na sua formulação, bem como uma ínfima concentração de azoto, os combustíveis verdes são responsáveis pela libertação de NO<sub>x</sub> para a atmosfera, ainda que tal ocorra em quantidades menores, quando comparado com os combustíveis fósseis (Puna, 2020).

Neste quadro de mobilidade sustentável, o Bioetanol tem emergido cada vez mais no mercado como o biocombustível que substituirá a gasolina num futuro próximo. Atualmente, é considerado o biocombustível mais produzido a nível mundial, tendo representado em 2016 cerca de 73% dos 135.3 biliões de litros de biocombustível produzidos (REN21, 2017). O Bioetanol tem sido integrado com sucesso nos sistemas nacionais de combustíveis de alguns países, em misturas baixas com a gasolina, sem que ocorra uma modificação no motor (Handler et al., 2016).

Constata-se que a sua introdução em motores de explosão apresenta inúmeros benefícios relativamente à gasolina. Por um lado, este combustível verde é constituído por 34,7% de oxigénio, o que conduz a um aumento da eficiência da combustão, em cerca de 15%, relativamente à gasolina, que não apresenta este elemento na sua composição, resultando em menores emissões de óxidos de azoto, de monóxido de carbono (Sophaodorn et al., 2020) e de partículas PM (Domínguez et al., 2017). Todos estes compostos são emitidos pela gasolina e apresentam um efeito nocivo no meio ambiente, contribuindo para o agravamento do fenómeno das chuvas ácidas e da contaminação dos lençóis freáticos (Sophaodorn et al., 2020). Por outro lado, o Bioetanol apresenta um elevado número de octanas, o que permite que os motores possam funcionar a uma taxa de compressão mais elevada, (Balat, 2011; Sebayang, 2016) oferecendo, por esse motivo, uma maior segurança ao condutor (Jahid et al., 2016). Não menos relevante é o facto de este combustível poder substituir outros aditivos, como, por exemplo, propulsores de octano, e de fornecer uma maior eficácia na travagem (Cutzu & Bardi, 2017).

Deste modo, e de acordo com as políticas e com as metas estipuladas e aprovadas internacionalmente por diferentes países, pretende-se incorporar até 2030 entre 20% a 30% de

etanol na gasolina, (*Jahid et al., 2018*) não obstante ter sido relatado previamente que apenas uma incorporação de 85% de etanol na gasolina possibilita uma redução nas emissões de gases de efeito estufa em cerca de 38% comparativamente com os combustíveis fósseis (*Khandaker et al., 2018*). No entanto, a disponibilidade de álcool etílico ainda constitui uma enorme limitação e um verdadeiro desafio, pois, em termos comparativos, o petróleo e os seus derivados são consumidos em quantidades muito superiores a 95 milhões de barris/dia, à escala global (*Jahid et al., 2018*).

O etanol é genericamente utilizado, não só na produção de bebidas alcoólicas, mas também na fabricação de produtos farmacêuticos. Para além das suas inúmeras finalidades clínicas, é também utilizado como solvente e como intermediário em inúmeros processos reacionais da indústria química. Contudo, a sua utilização para fins energéticos, não é particularmente recente, já que, desde 1896 que Henry Ford utilizou este álcool como combustível, quando projetou o seu primeiro automóvel, mesmo antes da incorporação dos derivados do petróleo nos seus motores (*Efeovbokhan et al., 2019*).

O etanol é um substituto atrativo para os motores *premium* (PMS), porquanto é totalmente biodegradável (*Efeovbokhan et al., 2019*) e os produtos resultantes da sua oxidação incompleta, nomeadamente o ácido acético e o acetaldeído, apresentam uma toxicidade menor em comparação com outros álcoois (*Cutzu & Bardi, 2017*).

Quando o etanol é produzido por via de um processo de fermentação alcoólica, mediado por leveduras, por fungos filamentosos ou por bactérias a partir de açúcares simples, designadamente pentoses, C<sub>5</sub> (*e.g* xilose), ou hexoses, C<sub>6</sub> (*e.g* glucose), não sendo, portanto, proveniente de processos de petroquímica ou de refinação do petróleo, designa-se de Bioetanol (*Rosa et al., 2006*).

A evolução da produção mundial de bioetanol, ao longo dos últimos anos, pode ser analisada no gráfico da figura 1.

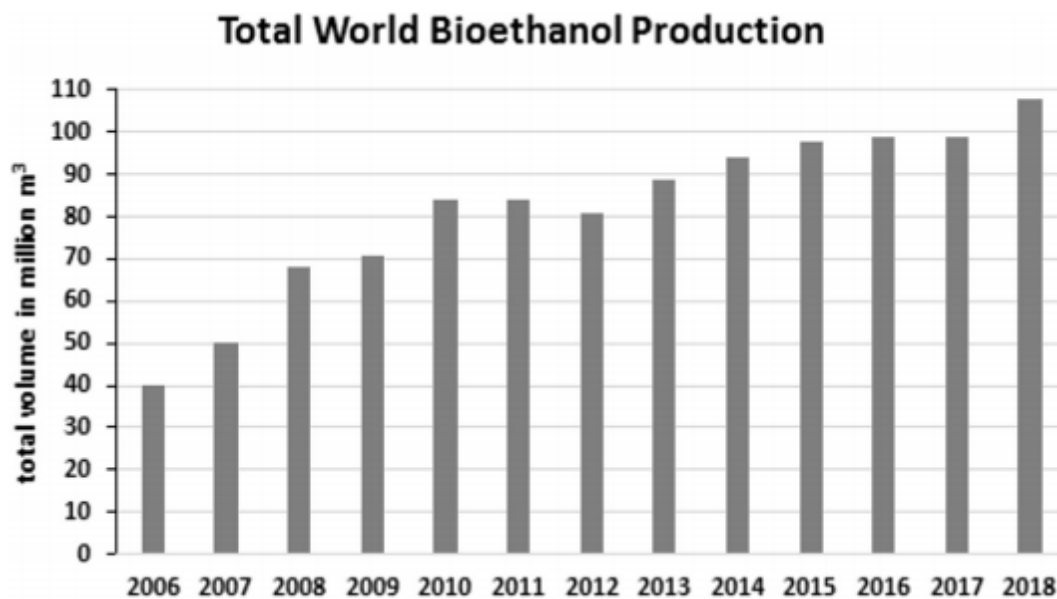


Figura 1: Evolução da produção de Bioetanol a nível mundial nos últimos anos (Donato et al., 2019).

Numa primeira fase, conhecida por primeira geração dos biocombustíveis, o bioetanol era exclusivamente produzido a partir de matérias-primas que concorriam simultaneamente com o mercado alimentar, a título de exemplo o milho, o trigo, a beterraba, a soja, a mandioca e a cana-de-açúcar. Tal traduz-se numa forte competição de recursos, e numa consequente possibilidade de conduzir a uma escassez de alimentos em vastas áreas populacionais no mundo, com um impacto negativo no preço dos alimentos e na preservação da biodiversidade, a qual fica ameaçada, devido a uma política de desflorestação. Na figura 2, é possível observar os principais países produtores desta geração de Bioetanol a nível internacional.

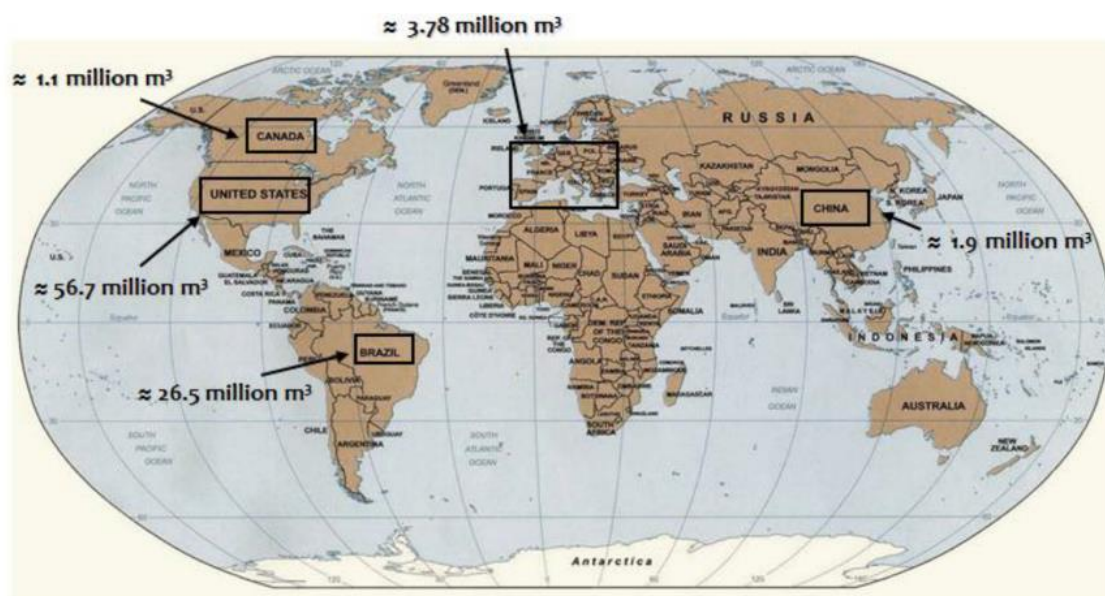


Figura 2: Principais países mundiais produtores de Bioetanol de 1ª Geração (Donato et al., 2019).

A fim de atenuar a pressão em torno da indústria alimentar e de reduzir a utilização de terra arável, surgiram as tecnologias de segunda geração, as quais recorrem a matérias-primas de origem não alimentar, para produzirem Bioetanol em larga escala, nomeadamente biomassa lenhocelulósica (Puna, 2020).

A produção de Bioetanol a partir de biomassa lenhocelulósica aumenta a procura deste combustível verde, na medida em que possibilita a obtenção de inúmeros subprodutos de elevado valor acrescentado, como sejam o vapor de etanol (utilizado na produção de hidrogénio, principalmente em células de combustível), o etileno, o etileno glicol, o glicol, o acetaldeído, o acetato de etilo, acrilatos, o cloreto de etilo, o butano, o propileno, o butadieno e o etano [resultante da desidratação do etanol, considerado um precursor de polietileno, de polipropileno e de cloreto de polivinil (PVC), os quais constituem plásticos de grande referência à escala industrial]. De notar também, que é possível recorrer ao etanol, ao invés de metanol, durante a reação de transesterificação na produção de biodiesel (FAME), atuando, assim, como uma matéria-prima nevrálgica na fabricação de outro combustível verde que tem vindo a apresentar um grande crescimento nos últimos anos (Gonçalves et al., 2015).

Outro fator relevante no aumento da oferta do Bioetanol, no mercado das fontes de energia alternativas, reside na valorização económica do dióxido de carbono, o principal produto secundário resultante da produção deste biocombustível. Com efeito, o dióxido de carbono gerado na fermentação alcoólica juntamente com o etanol pode ser reutilizado na produção de biomassa microbiana, na fabricação de bebidas refrigerantes/gaseificadas e na obtenção de gás de síntese (mistura gasosa de monóxido de carbono e de hidrogénio), sendo por norma reduzidos os custos de instalação, de operação e de manutenção associados à sua captura e ao seu armazenamento (Gonçalves et al., 2015).

Assim, o aproveitamento dos subprodutos resultantes da produção de Bioetanol 2G e, sobretudo, a reutilização dos resíduos agrícolas, industriais e domésticos, a partir dos quais é possível a sua obtenção proporcionam uma melhoria na razão custo/competitividade deste biocombustível e oferecem uma alternativa a outra grande problemática crítica para a humanidade e contemplada nas metas definidas na Agenda 2030: O desperdício alimentar e o impacte ambiental resultante do destino indevido dos seus resíduos (Song et al., 2020).

Indubitavelmente, o desperdício de alimentos tem sido assinalado como uma das grandes problemáticas deste século, dadas as suas repercussões a nível económico, social e ambiental, apresentando variações significativas relacionadas com a sazonalidade, com a área geográfica e com os hábitos alimentares da população do território em questão. Segundo as estatísticas oficiais



publicadas pela *Eurostat*, anualmente mais de 240.000 toneladas de resíduos são produzidas na UE. A fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, que inclui resíduos de jardim e de cozinha, é responsável por um terço da quantidade total de resíduos gerados (*Prasoulas et al., 2020*).

Grande parte dos resíduos agrícolas produzidos não têm uso, verificando-se o seu descarte em aterros sanitários ou no oceano, ou ainda a sua compostagem ou utilização como ração animal. Estes resíduos contêm um elevado teor de nutrientes que podem provocar graves problemas ambientais, associados particularmente a odores nocivos e a lixiviados. Efetivamente, o descarte de resíduos em aterros sanitários está a tornar-se cada vez mais oneroso para o planeta, sendo em muitos locais a área de terra disponível limitada, o que torna urgente e imperativo um aproveitamento eficiente e sustentável destes e de outros resíduos, por forma a alcançar uma sociedade de resíduos zero e de prosperidade económica, na qual a satisfação das necessidades das gerações futuras não fica comprometida pelas decisões e pelos comportamentos das gerações da atualidade (*Choi et al., 2015*).

Neste sentido, este tipo de resíduos deve ser visto como um recurso de relevo versátil, na medida em que pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de produtos de elevado valor acrescentado. Esta realidade traduz-se numa política de economia circular, a qual é incentivada e promovida pela UE. A estratégia consistirá em operar a transformação dos resíduos e dos descartes em recursos de valor, tendo em vista possibilitar a criação de inovações e de incentivos que auxiliem os operadores económicos na redução do desperdício de alimentos em 50% até ao ano de 2030 (*Prasoulas et al., 2020*).

Acresce dizer, que a exploração do desperdício de alimentos para a produção de biocombustíveis se encontra igualmente em consonância com as metas da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, definida pela ONU em 2015, mais concretamente, encontra-se diretamente relacionada com os seguintes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: 7. Energia Acessível e Limpa, 12. Consumo e Produção Responsável e 13. Ação Climática. A nível da UE, a importância da produção de biocombustíveis a partir de resíduos biológicos reflete-se na Diretiva de Energia Renovável 2009/28/CE e na reformulação recentemente adotada da Diretiva de Energia Renovável, também conhecida como RED II. A legislação supracitada define como biocombustíveis avançados os "biocombustíveis que são produzidos a partir das matérias-primas listadas na Parte A do Anexo IX" que inclui, entre outros, a fração de biomassa dos resíduos sólidos municipais, a fração de biomassa dos resíduos industriais, bem como os resíduos biológicos das residências. A diretiva estabelece uma sub-meta de 3,5% para biocombustíveis avançados dentro da meta de 14% para energia renovável em transporte em 2030. Além disso, estes biocombustíveis continuarão a contar o dobro para as metas (*Prasoulas et al., 2020*).

Deste modo, os biocombustíveis são cruciais para a melhoria da economia rural, contribuindo para a criação de postos de trabalho - uma vez que seria necessário mobilizar muita mão-de-obra para proceder ao cultivo das culturas energéticas e à recolha dos seus resíduos celulósicos, com vista à produção de biocombustível 2G - para assegurarem a sustentabilidade, para a redução das emissões de gases de efeito estufa, bem como para permitir o desenvolvimento regional (*Elemike et al., 2015*). A título de exemplo, segundo a Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis (APPB), em Portugal, em 2019, existiam cerca de 2000 empregos ligados diretamente ao setor dos biocombustíveis, em produtores, como a *Galp*, a *Sovena*, a *Prio*, a *Torrejana* e a *Iberol* (APPB, 2021).

Todavia, verifica-se que o aproveitamento e a conversão dos resíduos alimentares apresentam ainda alguns constrangimentos, os quais se prendem nomeadamente com limitações na sua quantificação ao longo da cadeia de fornecimento de alimentos, com a escassez de dados sobre a sua qualidade e nível de homogeneidade e com as diferenças na implementação de normativos sobre resíduos nos vários países (*Prasoulas et al., 2020*).

Efetivamente, a produção sustentável de Bioetanol 2G à escala global apresenta algumas limitações e alguns inconvenientes, pelo que este processo industrial carece, ainda de muita investigação, para colmatar as fragilidades associadas às opções tecnológicas atualmente escolhidas e aos resultados de diversos estudos empíricos em busca de perspetivas inovadoras, que ficaram aquém das expectativas.

Estas lacunas prendem-se, sobretudo, segundo *Donato et al., (2019)*, com os custos de produção e de investimento das enzimas utilizadas no processo da hidrólise da biomassa lenhocelulósica para a obtenção de açúcares fermentáveis e com a necessidade de se recorrer a novos microorganismos fermentadores que sejam simultaneamente capazes de fermentar vários açúcares, de apresentar uma notável tolerância a compostos tóxicos e de produzir enzimas que degradem a biomassa lenhocelulósica. Tendo em consideração o preço do petróleo em US\$ 1,43/galão, os custos de produção do etanol lenhocelulósico podem rondar os US\$ 0,84 a 0,91 por litro equivalente de gasolina (lge) (*Donato et al., 2019*).

Efetivamente, o Bioetanol 2G ainda não é competitivo com os combustíveis fósseis, nem com a maioria dos biocombustíveis de primeira geração. De acordo com *Gírio, (2021)*, a fraca competitividade no mercado do Bioetanol lenhocelulósico deve-se essencialmente à ausência de disponibilidade da matéria-prima e do seu fornecimento ao longo do ano e a baixo custo, bem como da forte dependência dos contratos comerciais celebrados com os fornecedores das enzimas. Acresce ainda, o facto de a fermentação do bioetanol 2G se revelar menos eficiente do que a

fermentação do Bioetanol 1G, dado que, enquanto a fermentação do Bioetanol 2G demora, em média, entre 36 h e 40h, a fermentação do Bioetanol 1G demora, em média, 8 horas (*Gírio, 2021*).

Mesmo otimizando a capacidade de produção das espécies vegetais e melhorando a eficiência de conversão, o preço do etanol lenhocelulósico poderia ser reduzido para USD 0,62/lge, mas, ainda assim, seria mais dispendioso do que a gasolina e do que os biocombustíveis de primeira geração. Com o preço do petróleo a US\$ 2,86/galão, os custos de produção sobem para US\$ 1,09/ lge para etanol 2G, porém, a longo prazo, espera-se que desça até aos USD 0,72/lge. Neste sentido, o Bioetanol lenhocelulósico, ou de 2ª geração (2G) poderia ser produzido a custos menores do que a gasolina e o biodiesel de colza poderia ser produzido próximo dos custos do etanol a partir do milho (*OECD/IEA, 2010*).

Assim sendo, a produção e comercialização do Bioetanol 2G como combustível alternativo encontra-se num estado pouco maduro, subsistindo ainda muitas dúvidas no que toca à sua implementação, principalmente em Portugal. É neste contexto que surge a presente dissertação, no sentido de apresentar respostas a esta temática, procurando reportar e descrever as tecnologias de produção de Bioetanol 2G e elencar os diversos tipos de resíduos de biomassa que têm sido alvo de estudo nos últimos anos, a fim de selecionar o melhor processo a implementar em Portugal, à escala industrial, através de uma avaliação multicritério efetuada pelo *software* de apoio à decisão M-MACBETH.

## **1.2. Motivação**

Tendo presente este contexto e numa perspetiva de economia circular, procura-se com a presente dissertação explorar a capacidade de aproveitamento de diversos resíduos de biomassa gerados em Portugal, a sua disponibilidade e distribuição geográfica pelo território nacional e as respetivas tecnologias de tratamento para produzir Bioetanol 2G. Uma das principais motivações consiste em explorar os diferentes tipos de resíduos florestais e agrícolas existentes em Portugal de forma a selecionar aqueles que se mostram mais promissores para a produção de Bioetanol de segunda geração.

Para o efeito, apresenta-se uma vasta gama de resíduos de origem agrícola e florestal, incluindo aqueles que não têm vindo a ser reconhecidos com potencial para o efeito e, que quer isoladamente, quer em conjunto, poderão vir a ser passíveis de processamento industrial em grande escala, tendo em vista a produção de Bioetanol 2G.

Neste ponto reside o carácter inovador desta dissertação, a qual não se limita a fazer uma síntese dos estudos já existentes neste campo, mas antes procura colocar o foco em novos resíduos que se encontram a ser descartados e que podem ser aproveitados e utilizados, contribuindo para a sustentabilidade. Uma vez que se constatou que a produção de Bioetanol 2 G em Portugal é ainda praticamente inexistente, esta também constituiu uma motivação para a realização de um trabalho desta natureza explorando as várias possibilidades de valorização de recursos como os florestais e agrícolas para a produção de Bioetanol 2G.

A seleção dos resíduos mais promissores constitui o ponto de partida para a comparação e avaliação dos diferentes tipos de tecnologias numa perspetiva de benefício/custo.

### **1.3.Objetivo**

Constituem objetivos da presente dissertação:

- Revisão bibliográfica relativa aos processos de produção de Bioetanol de segunda geração;
- Descrição dos principais processos de produção e identificação dos respetivos pontos fortes e fracos em função dos diferentes tipos de resíduos;
- Análise do potencial dos resíduos agrícolas e florestais para a produção de Bioetanol de segunda geração;
- Compreensão da indústria do Bioetanol 2G a nível Mundial e sua situação em Portugal;
- Identificação e seleção da metodologia multicritério a utilizar, estruturação do problema sobre o potencial de produção de Bioetanol a partir de resíduos e construção de modelos multicritério, tendo em vista a seleção dos resíduos florestais e agrícolas mais promissores para posterior avaliação das diferentes tecnologias de produção de Bioetanol 2G.

### **1.4.Estrutura**

A presente dissertação encontra-se estruturada em sete capítulos.

No Capítulo 1, apresenta-se, a título de introdução, a contextualização da problemática subjacente à presente dissertação.

No Capítulo 2, apresenta-se uma abordagem relativa à composição da biomassa lenhocelulósica e uma descrição das diferentes etapas do processo de produção de Bioetanol 2G e o tipo de tecnologias utilizadas em cada uma destas.

No Capítulo 3, apresenta-se uma revisão do estado de arte, dos últimos cinco anos, sobre os processos de produção de Bioetanol 2G que utilizam resíduos agrícolas, florestais e outros resíduos com potencial para a produção de Bioetanol.

No Capítulo 4, procura-se abordar a situação da indústria do Bioetanol 2G, designadamente as indústrias de Bioetanol 2G a nível mundial, o contexto português e o respetivo enquadramento legal, quer a nível da legislação da União Europeia, quer o quadro legislativo português.

No Capítulo 5, procede-se à identificação dos diferentes tipos de abordagens multicritério utilizadas em contexto de energias renováveis a partir de biomassa, bem como à construção de modelos multicritério de apoio à decisão para a seleção dos resíduos mais promissores e comparação e avaliação de tecnologias.

No Capítulo 6, extraem-se as conclusões e apontam-se as perspetivas futuras relativas a esta temática.

Parte deste trabalho encontra-se publicado na revista *Production*:

Fontes, A. V. P., João, I. M., & Silva, J. M. (2021). Multicriteria evaluation of biomass residues in Portugal to second generation bioethanol production. *Production*, 31, 1–14.

<https://doi.org/10.1590/0103-6513.20210060>

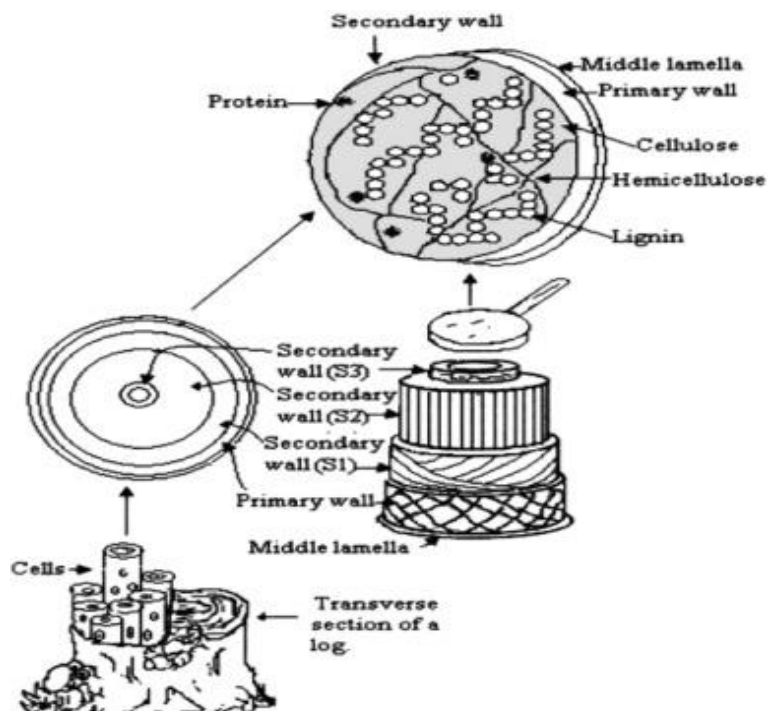
## CAPÍTULO 2

### PRODUÇÃO DE BIOETANOL 2G

#### 2.1 A Biomassa Lenhocelulósica

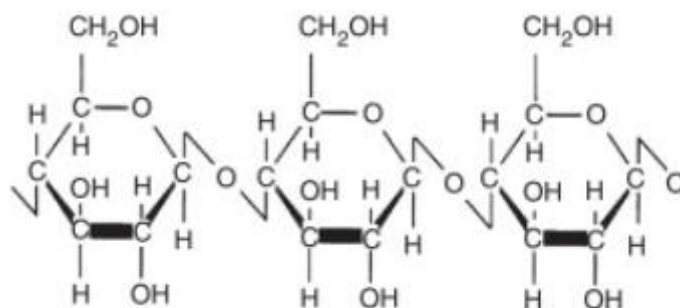
De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a biomassa pode ser entendida como um material produzido pelo crescimento de microorganismos, de plantas ou de animais (*PAC, 1992*). No que respeita à questão energética, a biomassa pode ainda ser definida como todo o recurso renovável de origem vegetal ou animal, que provém de matéria orgânica, podendo ser utilizado na produção de energia (*Ramage & Scurlock, 1996*).

Considerado por *Watkins et al., (2015)* o recurso renovável mais abundante do mundo, a biomassa lenhocelulósica (LCB) é constituída por três grandes polímeros: celulose, hemicelulose e lenhina. A celulose e a hemicelulose são polissacáridos que podem ser hidrolisados em açúcares fermentáveis, para que, por sua vez, possam ser convertidos em Bioetanol (*Seidl & Goulard, 2016*), enquanto a lenhina não é constituída por hidratos de carbono, não sendo, por essa razão fermentável, para que, conseqüentemente, possa produzir Bioetanol (*Avei et al., 2013*). Estes polímeros encontram-se ligados através de ligações não covalentes e de ligações cruzadas covalentes, interagindo entre si numa rede forte e entrelaçada (*Sun et al., 2016*). Para além destes polímeros, a biomassa lenhocelulósica é ainda constituída por ínfimas quantidades de extrativos e de cinzas. A estrutura da LCB pode ser observada na figura 3.



**Figura 3:** Representação esquemática da estrutura da biomassa lenhocelulósica (Zabed et al., 2016).

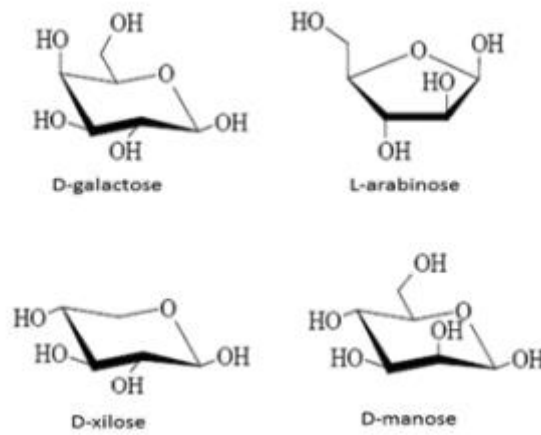
A celulose, que representa entre 30 e 60% da LCB, (Balat, 2011) é um homopolissacárido linear constituído por monómeros de D-glucose, ligados entre si por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1,4), conforme é ilustrado na figura 4. As suas fibras encontram-se ligadas por ligações de hidrogénio intramolecular e intermolecular, constituindo uma estrutura cristalina altamente ordenada. As regiões cristalinas são interrompidas por regiões amorfas (Haghighi et al., 2013; Silveira et al., 2015).



**Figura 4:** Representação esquemática da estrutura da celulose (Watkins et al., 2015).

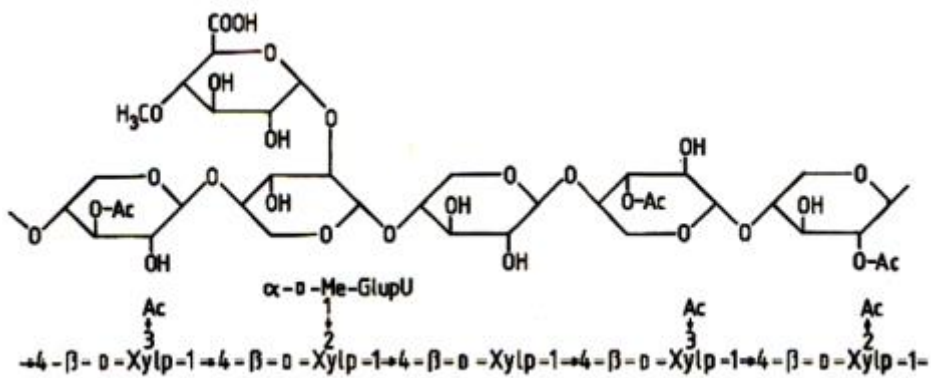
A hemicelulose, que constitui entre 20 e 40% da LCB, (Balat, 2011) é um heteropolissacárido maioritariamente amorfo, mais curto e altamente ramificado, composto por diferentes monossacáridos, alguns dos quais apresentados na figura 5, designadamente pentoses, tais como a xilose e a arabinose, e hexoses, como, por exemplo, a manose, a glucose e a galactose. De notar

que este polímero pode ainda ser constituído por ácidos urónicos, como sejam os ácidos glucurónico e galacturónico.



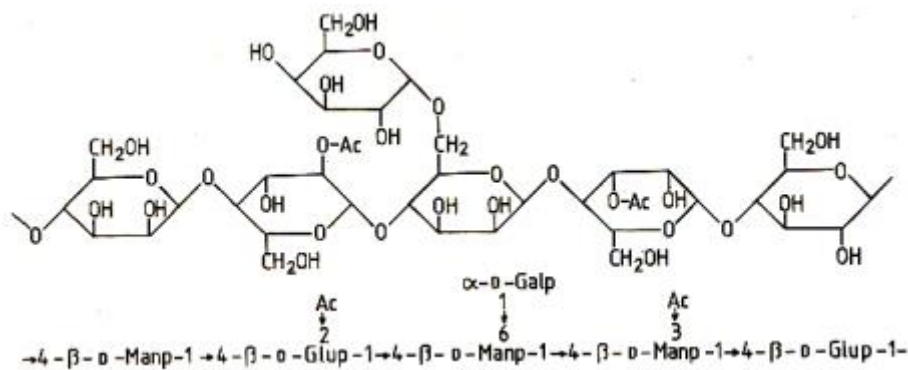
**Figura 5:** Representação esquemática de alguns monossacáridos que constituem a hemicelulose (Sjöström, 1993).

São exemplos de hemiceluloses o xilana, representado na figura 6, o glucomanana, representado na figura 7, e o galactoglucomanana (Haghighi et al., 2013; Silveira et al., 2015; Chen et al., 2017). Enquanto o xilana se traduz num homopolímero de xilose, o glucomanana trata-se de um heteropolímero de glucose e de manose.



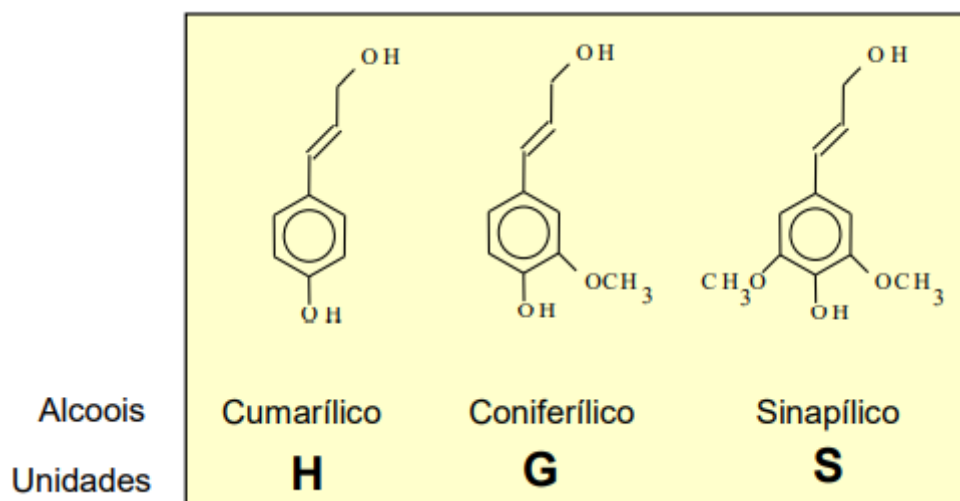
**Figura 6:** Representação esquemática da estrutura de xilana (Velez Marques, 2018).





**Figura 7:** Representação esquemática da estrutura de glucomanana (Velez Marques, 2018).

A lenhina, que corresponde entre 15 e 25% de LCB (Balat, 2011), é o polímero natural mais abundante na Natureza, depois da celulose (Watkins et al., 2015). Trata-se de um polímero fenólico amorfo que, ao envolver a celulose e a hemicelulose (Katsimpouras et al., 2017), fornece uma resistência estrutural à planta, protegendo-a contra as invasões provocadas por agentes patogênicos e por insetos (Zhao & Liu, 2012). Sendo um composto polifenólico, a lenhina é considerada uma fonte de compostos aromáticos de elevado valor acrescentado (Seidl & Goulard, 2016), sendo altamente hidrofóbica. Este polímero apresenta uma massa molecular indefinida (Haghighi et al., 2013; Silveira et al., 2015; Chen et al., 2017) e é constituído essencialmente por 3 tipos de unidades estruturais precursoras, as quais se podem observar na figura 8: o álcool Cumarílico (unidade H), o álcool Coniferílico (unidade G) e o álcool Sinapílico (unidade S) (Watkins et al., 2015).



**Figura 8:** Unidades estruturais da lenhina (Velez Marques, 2018).

Estes monómeros encontram-se ligados por ligações éter e por ligações carbono-carbono, conferindo à lenhina uma estrutura complexa e irregular (Haghighi et al., 2013; Silveira et al., 2015; Chen et al., 2017), semelhante à que se encontra apresentada na figura 9.

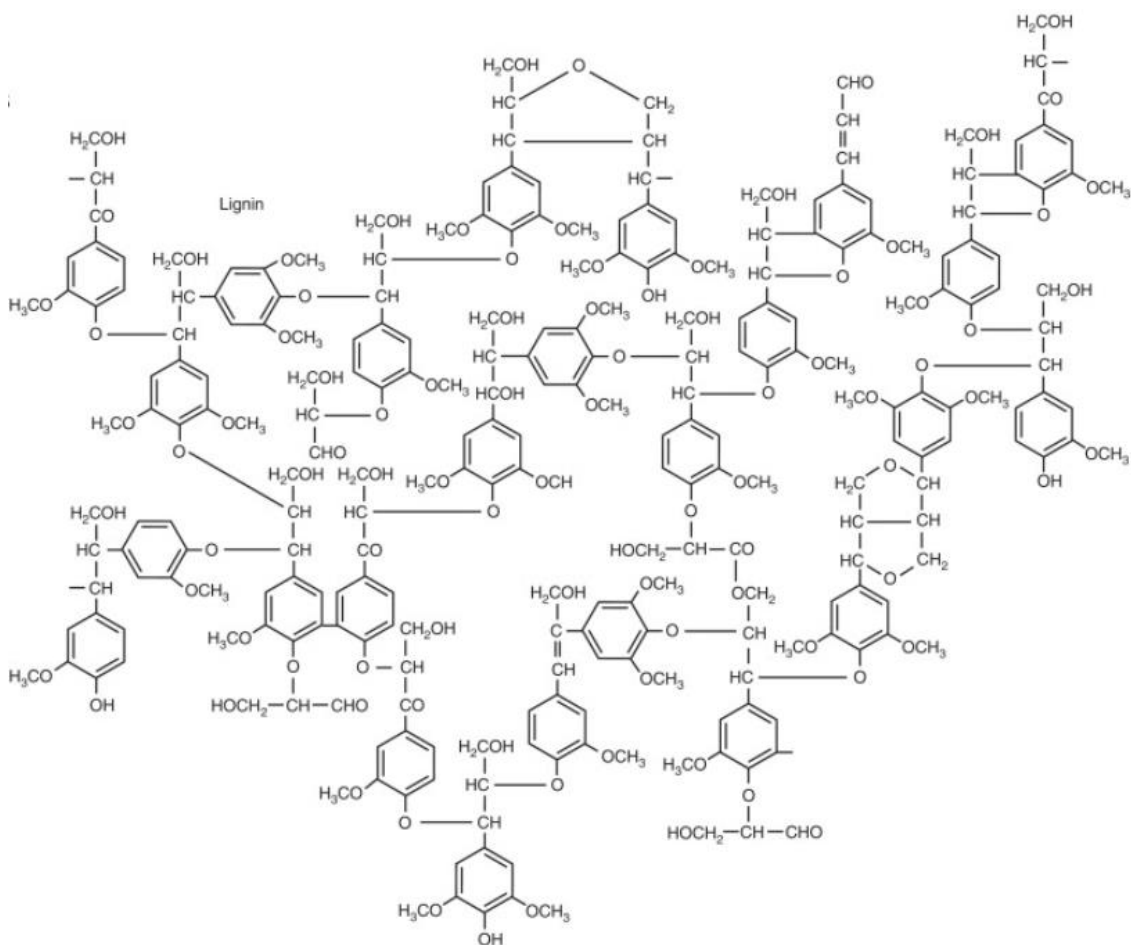


Figura 9: Representação esquemática da estrutura da lenhina (Watkins, et al., 2015).

Estas ligações podem ser do tipo  $\beta$ -O-4, do tipo  $\alpha$ -O-4, do tipo  $\beta$ - $\beta$ , do tipo  $\beta$ -5, do tipo 4-O-5, do tipo 5-5 ou do tipo  $\beta$ -1, conforme se encontra reproduzido na figura 10.

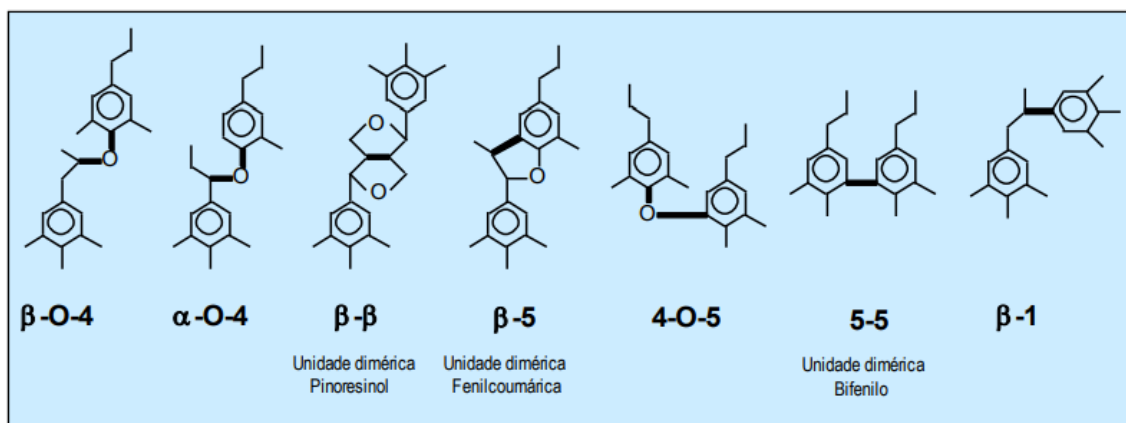


Figura 10: Tipos de ligações envolvidas entre as unidades estruturais da lenhina (Velez Marques, 2018).

A lenhina é insolúvel em qualquer solvente, exceto em soluções alcalinas, devido às fortes ligações de hidrogénio intramolecular e intermolecular, as quais são resultantes da existência dos inúmeros grupos funcionais polares e de muitos grupos hidroxilo na sua estrutura (*Jin et al., 2020*).

Os extrativos são compostos de baixa massa molar que não pertencem à parede celular da LCB e que facilmente são extraídos com água e com solventes orgânicos. A sua composição pode oscilar entre 0 e 20% em matéria seca na LCB, variando, segundo a origem, o cultivo, o transporte e o armazenamento da mesma (*Silvério et al., 2006*).

As cinzas correspondem aos resíduos inorgânicos compostos por minerais na forma de óxidos ou de metais presentes na LCB. São exemplos de elementos químicos existentes nas cinzas o Potássio, o Cálcio, o Silício, o Alumínio, o Ferro, o Enxofre, o Magnésio, o Manganésio, o Fósforo, o Titânio, o Níquel, o Crómio, o Zinco, o Cobre, o Rubídio, o Estrôncio, o Molibdénio, o Zircónio e o Ítrio. A representatividade das cinzas na composição da LCB varia entre 0,2 e 1% (*Silvério et al., 2006*).

Os produtos obtidos a partir da conversão da biomassa dependem da tecnologia de processamento adotada, das condições de operação do processo que forem selecionadas e do tipo de biomassa envolvida. Por sua vez, a estrutura e a composição da biomassa variam, de acordo com a sua natureza, condições de crescimento, idade da planta e tipo de tecido celular (*Eichler et al., 2015*). Deste modo, é determinante deter um conhecimento sólido das características da biomassa que se pretender utilizar no processo de produção, tanto mais que, segundo *Asad et al., (2017)*, o custo da biomassa representa entre 40 e 50% dos custos operacionais numa biorrefinaria de LCB (*Asad et al., 2017*), e uma escolha não informada ou imprudente da matéria-prima pode tornar-se determinante para a inviabilidade do projeto.

O processo de produção de Bioetanol a partir de biomassa lenhocelulósica (LCB) comporta quatro grandes etapas: o pré-tratamento, o qual permite degradar a LCB em frações; a hidrólise/sacarificação, que permite degradar essas frações ricas em açúcares complexos em açúcares simples; a fermentação, que permite converter os açúcares simples em Bioetanol; e a recuperação/dehidratação, que permite separar e purificar o Bioetanol obtido através de destilação (*Rocha et al., 2017; Zabed et al., 2017*).

## 2.2 Pré-tratamento

### 2.2.1 Finalidade

Segundo *Branco et al., (2018)*, para facilitar a degradação dos polissacáridos existentes na biomassa em monossacáridos fermentáveis, é necessário proceder-se ao tratamento prévio de LCB, para dissociar a sua estrutura compacta e complexa, removendo a lenhina, degradando a hemicelulose e, diminuindo a cristalinidade da celulose (*Branco et al., 2018*).

Em primeiro lugar, a lenhina e a hemicelulose encontram-se fortemente ligadas à celulose, o que constitui um obstáculo ao acesso do agente hidrolisante (ácido ou enzima), que posteriormente, irá degradar os açúcares complexos em açúcares simples. Se a lenhina se mantiver ligada à hemicelulose, as enzimas, ou o ácido em questão, terão maior dificuldade em degradar a celulose, pelo que é imprescindível a sua remoção (*Branco et al., 2018*). Por outro lado, os grupos acetil que integram a estrutura química da hemicelulose também podem afetar o acesso do agente hidrolisante, principalmente, se esse agente for uma enzima, pelo que é da máxima importância proceder à sua remoção. Todavia, é necessário controlar a remoção destes grupos funcionais, para que não ocorra, também a degradação dos monossacáridos resultantes da despolimerização da hemicelulose (e.g. xilose), o que nem sempre é um procedimento simples (*Vallejos et al., 2017*).

Em segundo lugar, também a estrutura cristalina da celulose constitui uma grande resistência à hidrólise. Com efeito, quanto mais cristalina for a celulose, menor a área de superfície para que o ataque enzimático possa ocorrer. Assim, pretende-se reduzir a cristalinidade da celulose nesta etapa (*Branco et al., 2018*).

Por último, caso a hidrólise ocorra por via biológica, as enzimas podem ficar adsorvidas na superfície da lenhina, afetando significativamente a sua ação hidrolítica. Contudo, para minimizar os efeitos negativos deste inconveniente, é possível adicionar-se surfactantes, uma vez que estes ligar-se-ão à lenhina, ao invés das enzimas, garantindo, por este meio, a eficiência da hidrólise. Deste modo, consegue-se reduzir a constante necessidade de se repor as enzimas e, consequentemente, consegue-se reduzir os custos de processamento (*Branco et al., 2018*).

Por outras palavras, a lenhina assume um papel de grande relevo no que respeita à determinação da magnitude da inibição envolvida na hidrólise da celulose (*Messaoudi et al., 2019*).

Não obstante ser imprescindível a remoção da lenhina da LCB, esta pode ser recuperada e ser valorizada comercialmente, pelo que não deve ser descartada. Este polímero pode ser utilizado em rações de animais, em pasta de estrada, em dispersantes de pesticidas, em lamas de perfuração

de poços de petróleo, em dispersantes de corantes, na produção de vanilina, como combustível sólido para combustão (*Messaoudi et al., 2019*), como emulsificantes, como tintas (*Watkins et al., 2015*)), como aditivos de combustível e como adesivos (*Kim et al., 2017*). Deste modo, o seu aproveitamento é de máxima relevância, para aumentar a competitividade do Bioetanol 2G no mercado e para melhorar a viabilidade económica do seu processo de produção (*Messaoudi et al., 2019*).

Esta etapa constitui a fase mais dispendiosa do processo de produção de Bioetanol, representando 40% dos seus custos (*Branco et al., 2018*). Por isso, a fim de minimizar os custos associados a esta etapa, deve-se privilegiar a utilização de reagentes económicos, que possam ser facilmente recuperados e novamente integrados no processo de fabrico, assim como reduzir, tanto quanto for possível, os consumos energéticos (*Vallejos et al., 2017*).

De salientar ainda que o pré-tratamento deve minimizar a formação de compostos inibidores (os quais serão apresentados no segmento 2.2.3.1., evitando, assim, recorrer-se a tecnologias de destoxificação a jusante para os degradar, as quais acarretam custos acrescidos ao processo (*Vallejos et al., 2017*).

## **2.2.2 Tipos de Pré-tratamento**

No que se refere às tecnologias de pré-tratamento, é possível reportar quatro tipos, como sejam físicos, químicos, físico-químicos e biológicos.

No pré-tratamento físico, pretende-se a limpeza e a redução do tamanho da LCB, através de diversos procedimentos, como a moagem, a trituração, o corte, a radiação de microondas, os ultrassons e a variação de temperatura e de pressão (*Chen, 2016; Hellsmark & Söderholm, 2017; Romero-Garcia et al., 2014; Gatt & Vandebossche, 2018*). Não obstante permitirem um aumento da área de superfície da celulose e do tamanho dos poros, facilitando posteriormente o acesso aos agentes hidrolisantes durante a sacarificação, estes pré-tratamentos conduzem a elevados consumos energéticos, os quais podem resultar de processos que decorram a elevadas temperaturas e a elevadas pressões, ou de processos de congelação e de refrigeração. Em contrapartida, ao contrário dos pré-tratamentos químicos, estes não requerem a utilização de reagentes para quebrar a estrutura complexa da LCB ou para neutralizar efluentes ácidos ou básicos, nem exigem materiais de construção dispendiosos nas instalações. Adicionalmente, não é necessária a eliminação de sais formados durante neutralização, nem a remoção de compostos tóxicos (*Curbelo-Hernández et al., 2019*).

No pré-tratamento químico, utiliza-se recorrentemente ácidos (tipicamente ácido sulfúrico ou ácido clorídrico), bases (hidróxido de sódio, carbonato de cálcio ou amónia), solventes orgânicos, líquidos iónicos e ozono, para promover a lise da biomassa lenhocelulósica.

No pré-tratamento físico-químico, tem vindo a ser estudado a viabilidade da utilização de diversas técnicas que conjugam variações de temperatura ou de pressão com processos químicos, como sejam a explosão de vapor, a explosão de fibra de amónia, a explosão de dióxido de carbono, a utilização de água quente, a oxidação húmida, a percolação de reciclagem de amónia e a imersão em solução amónia aquosa (*Zabed et al., 2017; Liu et al., 2015; Ibrahim et al., 2017*).

No pré-tratamento biológico, pode ser utilizado fungos de podridão branca e fungos marinhos (*Cardona et al., 2017; Isroi et al., 2011*).

No que respeita à implementação destas tecnologias de processamento de LCB no mercado, é possível constatar que técnicas como a explosão de vapor, a utilização de ácido sulfúrico diluído e a utilização de bases a elevadas temperaturas encontram-se já implementadas em unidades industriais construídas. Já a utilização de água quente, a explosão de fibras de amónia, a oxidação alcalina, a utilização de óxido de cálcio (cal), a utilização de ácido fosfórico diluído, a utilização de sulfito-ácido e a utilização de solventes orgânicos em conjugação com um ácido são técnicas que, por enquanto, apenas são empregues em unidades industriais de demonstração e que ainda requerem mais experimentação e aprovação, antes de entrarem no mercado fabril. No caso da utilização de líquidos iónicos trata-se de um pré-tratamento que ainda opera à escala industrial (*Hasanly et al., 2018*).

Nenhum dos métodos de pré-tratamento enumerados vai simultaneamente ao encontro de todos critérios descritos no segmento anterior (*Wawro et al., 2019*), pelo que se considera que o segredo passará por conjugar algumas técnicas, utilizando, por vezes, mais do que uma matéria-prima no processo de produção.

### **2.2.2.1 Pré-tratamentos físicos**

#### **2.2.2.1.1. Queda de pressão controlada instantânea**

A Queda de Pressão Controlada Instantânea (DIC) foi criada, desenvolvida e patenteada por *Allaf et al., (1993)*. A DIC traduz-se num processo de pré-tratamento de curta duração, no qual a temperatura e a pressão são sujeitas a um controlo rigoroso. Comparativamente com a explosão

de vapor, a DIC é caracterizada por uma queda abrupta da pressão ( $\Delta P/\Delta t > 0,5$  MPa/s), resultando numa condição de vácuo (cerca de 5 kPa), ocorrendo, após um curto período. Este processamento de LCB envolve dois ciclos de vácuo, para além da explosão de vapor. Quando a biomassa é colocada num reator sob pressão atmosférica e a uma temperatura de 28 °C, inicia-se um ciclo de vácuo e a temperatura é reduzida para cerca de 27 °C. Seguidamente, o reator é sujeito a uma gama de pressão entre 0,5 e 0,7 MPa (5-7 bar) e a uma temperatura de 170 °C, durante um determinado tempo. Posteriormente, um novo ciclo de vácuo inicia-se, provocando um arrefecimento brusco para um intervalo compreendido entre 35°C e 42 °C, o que origina uma queda de pressão. Por último, o reator deverá ser calibrado para a pressão e temperatura atmosféricas (Messaoudi et al., 2015).

O equipamento de DIC traduz-se em três componentes principais: um vaso de processamento de camisa dupla, no qual as amostras são calibradas e tratadas, sendo programado diferentes condições de pressão de vapor saturado e de vácuo; um sistema de vácuo constituído essencialmente por um tanque e por uma bomba de vácuo de anel de água; e um sistema de descompressão composto por uma válvula instantânea, a qual permite estabelecer uma conexão ou uma separação entre o processamento e o tanque de vácuo (Messaoudi et al., 2015).

Um ciclo de tratamento térmico DIC inclui um estágio de aquecimento, seguido de uma queda de pressão instantânea até se criar vácuo. Uma primeira etapa de vácuo visa aumentar a acessibilidade do vapor às partes internas da biomassa. O segundo estágio de vácuo induz uma autovaporização instantânea e um arrefecimento abrupto. O tempo de tratamento do ciclo DIC é inferior a um minuto. Quando o pré-tratamento DIC necessita mais de um ciclo, o estágio final de vácuo de um ciclo é considerado como o inicial do ciclo seguinte. A soma de todos os tempos de tratamento do ciclo constitui o tempo total de aquecimento (Messaoudi et al., 2015).

De notar ainda que este pré-tratamento reduz o consumo de solvente (Messaoudi et al., 2015).

#### **2.2.2.1.2. Ultrassons**

Os ultrassons traduzem-se em ondas mecânicas de elevada frequência, superiores a 20000Hz, que não podem ser ouvidas pelo Homem (Curbelo-Hernández et al., 2019).

O pré-tratamento com recurso a ultrassons permite remover uma grande quantidade de lenhina (Rodríguez-Seoane et al., 2020) através da aplicação de ultrassons que induzem o fenómeno da cavitação acústica, ou seja, a expansão de bolhas em meio aquoso até que estas entrem em colapso

(*Ravindran et al., 2017*). Este fenómeno pode ser explicado pelo facto de as ondas sonoras quebrarem as forças da coesão em líquidos e, conseqüentemente, formarem microcavidades nas bolhas, aumentando a sua dimensão até se tornarem instáveis e colapsarem violentamente (*Curbelo-Hernández et al., 2019*).

A cavitação acústica permite gerar energia na forma de calor, atingindo temperaturas próximas de 5000 K e pressões na gama das 1000 atm (*Ravindran et al., 2017*), o que implica elevados consumos energéticos e, conseqüentemente, elevados custos (*Rodríguez-Seoane et al., 2020*). Os reatores ultrassónicos podem ser do tipo sonda ou necessitarem apenas de um banho de água (*Ravindran et al., 2017*), sendo que ambos apresentam taxas de aquecimento e de arrefecimento superiores a 1010 °C/s, o que conduz igualmente elevados custos energéticos (*John et al., 2019*).

Acresce que o colapso das bolhas conduz também à formação de espécies radicais reativas (e.g. H, OH, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) (*Ravindran et al., 2017*).

## **2.2.2.2 Pré-tratamentos químicos**

### **2.2.2.2.1. Ácido**

O pré-tratamento ácido centra-se principalmente na solubilização seletiva de praticamente toda a hemicelulose (*Messaoudi et al., 2019*), sendo o ácido sulfúrico o ácido mais utilizado neste pré-tratamento, dado o seu baixo custo, a sua elevada disponibilidade (*Jin et al., 2020*) e a sua rapidez ao degradar a LCB (*Ye et al., 2016*).

Para elevadas concentrações de ácido sulfúrico durante a digestão da hemicelulose, o rendimento em xilose aumenta. No entanto, um aumento da temperatura reacional pode provocar a degradação de determinados monossacáridos, particularmente a xilose (*Messaoudi et al., 2019*), além de tornar o processo de produção mais dispendioso (*Jin et al., 2020*).

O pré-tratamento com ácido diluído, não só pode atuar como agente de pré-tratamento de biomassa, mas também como agente hidrolisante durante a sacarificação da celulose e da hemicelulose (*Dadi et al., 2018*), conforme será explicado mais adiante, no segmento 3.2. Em concentrações mais baixas, o ácido sulfúrico apresenta uma excelente capacidade de dissolução e não oferece risco de perigo, nem para o operador (*Ye et al., 2016*), nem para o ambiente (*Jin et al., 2020*). No entanto, a temperaturas mais elevadas, este pré-tratamento promove a formação de pequenas quantidades de inibidores, como seja o furfural. (*Ye et al., 2016*).



A principal fragilidade deste pré-tratamento prende-se com a fraca solubilização da lenhina da LCB, quer perante condições de elevada concentração de ácido sulfúrico, quer perante condições diluídas (*Ye et al., 2016*).

#### **2.2.2.2.2. Alcalino**

Já o pré-tratamento alcalino foca-se essencialmente na remoção da lenhina, apresentando uma menor solubilidade relativamente à celulose e à hemicelulose (*Wawro et al., 2019*). Este pré-tratamento permite uma considerável redução da cristalinidade da celulose, facilitando substancialmente a acessibilidade das enzimas a este polissacárido (*Sarbishei et al., 2020*), bem como possibilita a remoção de compostos insolúveis ácidos, designadamente cinzas (*Morales et al., 2018*).

O pré-tratamento alcalino recorre habitualmente ao hidróxido de sódio (*Sophanodorn et al., 2020*), proporcionando uma rápida reação de pré-tratamento da LCB (*Ye et al., 2016*). Em alguns processos, também se utiliza o hidróxido de potássio, o hidróxido de cálcio, o óxido de cálcio e o carbonato de cálcio (*Sophanodorn et al., 2020*).

Relativamente ao óxido de cálcio, este tem sido bastante utilizado nos últimos anos, devido ao seu baixo custo, à sua elevada eficiência e à sua elevada disponibilidade para aplicações industriais, não apresentando impacto ambiental, nem risco de segurança (*Sophanodorn et al., 2020*).

O pré-tratamento com hidróxido de sódio diluído é mais vantajoso do que um pré-tratamento com hidróxido de sódio concentrado, já que apresenta uma baixa ou até mesmo nula formação de inibidores, uma menor corrosão nos equipamentos e não exige significativos ajustes/adaptações no reator a utilizar para a sacarificação (*Sophanodorn et al., 2020*).

No entanto, o processamento com hidróxido de sódio diluído, além de poder conduzir a uma diminuição significativa da hemicelulose (*Ye et al., 2016*) e a uma perda parcial de celulose (*Morales et al., 2018*), exige temperaturas e pressões elevadas, não sendo, de uma forma geral, economicamente viável. Por outro lado, ainda que, por si só, o hidróxido de sódio seja de baixo custo e possa ser reciclado e reutilizado posteriormente, a sua recuperação também não é economicamente viável. Em contrapartida, uma maior concentração desta base forte (6-20%),

torna o pré-tratamento eficaz o suficiente, mesmo em condições suaves de operação (*Sarbishei et al., 2020*).

### **2.2.2.2.3. Solventes Orgânicos**

Os solventes orgânicos são particularmente destinados à remoção da lenhina (*Alio et al., 2019*), já que solubilizam parcialmente a hemicelulose (*Romania et al., 2019*). O processo padrão de Milox consistia no tratamento da LCB com ácido fórmico e ácido acético juntamente com peróxido de hidrogénio, de modo a produzir ácidos altamente oxidativos para quebrar as ligações da lenhina (*Alio et al., 2019*).

Atualmente, os solventes orgânicos geralmente utilizados são o etanol, o metanol, o glicerol, a acetona, ácidos orgânicos, ou uma mistura de água com um solvente orgânico a elevadas temperaturas (100-250°C) e com uma razão líquido-sólido de 1:20 a 1:5, durante 30 a 120 minutos de extração, sensivelmente (*Borand e Karamanoğlu, 2018*). No caso da mistura etanol-água, esta solução é catalisada por ácido sulfúrico ou por ácido clorídrico, já que, quando a extração não é catalisada, de um modo geral, requer condições mais severas (*Alio et al., 2019*).

Este tipo de pré-tratamento, também conhecido como pré-tratamento *Organosolv*, não exerce efeitos negativos no meio ambiente e assegura uma fácil recuperação e reutilização dos solventes utilizados, dado os seus baixos pontos de ebulição (*Alio et al., 2019*), além de minimizar a degradação das frações dos polímeros dissolvidos, possibilitando a sua utilização na produção de compostos químicos de elevado valor acrescentado, tais como fenóis e hidroximetilfurfural, verificando-se que a celulose obtida é mais facilmente convertida em açúcares fermentáveis, dado o elevado grau de pureza com que a celulose é extraída (*Katsimpouras et al., 2017*). Além da celulose, é também capaz de separar com um elevado grau de pureza a hemicelulose e a lenhina. No caso particular da lenhina, esta pode ser precipitada, promovendo a evaporação do solvente, ou em alternativa, adicionando água fria (*Organolv, 2018*).

De notar ainda que o pré-tratamento com solventes orgânicos não necessita de uma redução significativa no tamanho da LCB para alcançar uma sacarificação razoável de celulose, tornando o processo menos intensivo em termos energéticos (*Organolv, 2018*).

Este pré-tratamento apresenta, todavia, alguns inconvenientes, sendo o de maior preocupação o facto de estes serem inflamáveis e serem utilizados a elevadas temperaturas, o que implica cuidados redobrados e medidas de contenção, já que nenhuma fuga pode ser tolerada, sob pena de risco de incêndio e de explosão. Outro aspeto a ter em consideração é o facto de os solventes orgânicos poderem atuar como inibidores da hidrólise enzimática e do crescimento dos

microorganismos fermentadores, caso não sejam recuperados. Do ponto de vista económico, apesar de os custos energéticos serem minimizados, o custo destes solventes e de eventuais catalisadores utilizados para aumentar a eficiência do processo pode tornar este pré-tratamento mais dispendioso comparativamente com outros processamentos de LCB (*Organolv, 2018*).

#### **2.2.2.2.4. Ozono**

O pré-tratamento com ozono, também designado de ozonólise (*Zabed et al., 2016*), apresenta uma maior eficiência para resíduos com um elevado teor de lenhina e com um elevado teor de humidade, uma vez que o ozono é solúvel em água e apresenta elevada reatividade na presença de compostos que apresentem grupos funcionais com uma elevada densidade eletrónica, como é o caso da própria lenhina e de compostos solúveis de baixa massa molecular, nomeadamente ácidos orgânicos, como o ácido fórmico ou o ácido acético. Apesar de o ozono conduzir à formação de compostos inibidores, estes não se encontram presentes em quantidades significativas para afetar a hidrólise ou a fermentação (*Curbelo-Hernández et al., 2019*). Com efeito, praticamente não se observa a formação de furfural, nem de HMF (*Zabed et al., 2016*).

No entanto, a elevada reatividade do ozono aliada ao facto de este gás ser inflamável, corrosivo e tóxico torna este pré-tratamento perigoso para o operador. Por outro lado, apesar de decorrer à temperatura e pressão ambiente, este pré-tratamento apresenta elevados consumos energéticos, conduzindo a elevados custos, já que, dadas as características exotérmicas do processo, é necessário implementar sistemas de refrigeração. Adicionalmente, embora permita remover seletivamente a lenhina, o pré-tratamento com ozono é moroso e exerce um efeito de degradação mínimo sobre hemicelulose (*Zabed et al., 2016*).

#### **2.2.2.2.5. Líquidos Iónicos**

Os líquidos iónicos são compostos que têm tendência a permanecer líquidos numa ampla gama de temperaturas (<100 °C), encontrando-se, muitas vezes, no estado líquido à temperatura ambiente. Este pré-tratamento possibilita uma elevada solubilização da lenhina e assegura uma manutenção da atividade e da estabilidade das celulases ao longo de toda a hidrólise enzimática. Além de não serem gerados gases tóxicos e explosivos, verifica-se que no pré-tratamento com recurso a líquidos iónicos ocorre uma degradação mínima de açúcares (*Zabed et al., 2016*).

Contudo, apesar de utilizar baixas temperaturas comparativamente com outros processamentos de LCB, este pré-tratamento é tipicamente dispendioso, já que é necessário implementar

operações de lavagem para poder recuperar e reutilizar os líquidos iónicos e, à escala fabril, são escassos os processos maduros para concretizar tal objetivo (*Zabed et al., 2016*).

### **2.2.2.3 Pré-tratamentos físico-químicos**

#### **2.2.2.3.1. Explosão de vapor**

Na explosão de vapor, a LCB é aquecida por um vapor saturado comprimido e ventilado, durante um tempo fixo de reação, provocando uma súbita descompressão da água na biomassa, que se concretiza numa rápida explosão que conduz à lise da parede celular desta (*Indulekha et al., 2020; Hasanly et al., 2018*). Nesta técnica de processamento de LCB, a água atua como um ácido diluído, removendo principalmente hemicelulose (*Sophanodorn et al., 2020*). Contudo, a explosão de vapor pode ainda, por vezes, ser catalisada por um ácido, reforçando a ação da água na obtenção de frações de celulose mais facilmente hidrolisáveis (*Yuan et al., 2019*).

Devido às elevadas temperaturas deste pré-tratamento, formam-se compostos inibidores ácidos no processo de produção do Bioetanol (*Schneider et al., 2020*), tal como o ácido acético, formado a partir de grupos acetil de hemicelulose. Com efeito, nestas condições, geralmente ocorre uma degradação parcial dos hidratos de carbono, nomeadamente da hemicelulose, em inibidores, tais como furfural e hidroximetilfurfural (HMF) (*Hasanly et al., 2018*).

Não obstante destes inconvenientes, a explosão de vapor é considerada uma tecnologia económica, devido aos seus menores custos de investimento e à sua maior eficiência energética (*Hasanly et al., 2018*).

#### **2.2.2.3.2. Oxidação húmida**

A oxidação húmida pode ser efetuada por intermédio de uma mistura de acetona com água, a qual permite remover até 93,6% da lenhina em apenas um único estágio, gerando menos compostos inibidores quando comparada com outros pré-tratamentos, como, por exemplo, a explosão de vapor. Dado, decorrer a baixas temperaturas, este pré-tratamento apresenta baixas necessidades energéticas e, consequentemente, custos mais baixos. Por outro lado, o facto de a acetona e de a água serem dois solventes fáceis de separar e de reutilizar no processo de produção permite que a oxidação húmida seja tipicamente um pré-tratamento económico (*Katsimpouras et al., 2017*).

De atender que é necessário controlar atentamente o tempo da reação de oxidação, o qual deve ser entre 5 e 30 minutos, para não provocar a repolimerização e a condensação da lenhina (*Katsimpouras et al., 2017*).

#### **2.2.2.3.3. Oxidação alcalina**

A oxidação alcalina ocorre através da utilização de permanganato de potássio, o qual apresenta uma maior eficiência na remoção de lenhina. Este agente oxidante de baixo custo é potencialmente menos tóxico comparativamente com os pré-tratamentos ácidos (ácido sulfúrico) e alcalinos (hidróxido de sódio) convencionais e é amplamente utilizado na purificação da água em efluentes. Nos efluentes onde é utilizado, o permanganato de potássio precipita gradualmente, formando óxido de manganês, composto este que não provoca impacto ambiental (*Ravindran et al., 2017*).

#### **2.2.2.3.4. Autohidrólise**

A autohidrólise, também designada de tratamento hidrotérmico, de termohidrólise ou de pré-tratamento com água quente líquida, visa hidrolisar, solubilizar e remover seletivamente a hemicelulose, utilizando apenas água líquida comprimida em condições subcríticas (100-374 °C) (*Katsimpouras et al., 2017*), como único meio de reação, sem recorrer a catalisador, o que o torna menos dispendioso (*Domínguez et al., 2017*). Por outro lado, o facto de este pré-tratamento consumir menos energia (*Domínguez et al., 2020*) e de permitir recuperar 97,5% da energia envolvida também contribui para uma significativa redução dos custos no processo de produção (*Domínguez et al., 2017*).

A autohidrólise não provoca impacto ambiental, gera menos compostos inibidores, minimiza a corrosão nos equipamentos e apresenta um curto tempo de residência (*Domínguez et al., 2020*).

Este pré-tratamento pode também ser efetuado em dois estágios. O primeiro estágio decorre em condições suaves, possibilitando a recuperação ideal da hemicelulose na fase líquida. O segundo estágio decorre em condições mais severas, a fim de melhorar a acessibilidade das enzimas à celulose residual existente na fase sólida durante a hidrólise enzimática, permitindo recuperar quase a totalidade da fração de lenhina, após a fermentação. Assim, a utilização de dois estágios de autohidrólise permite recuperar todas as frações de LCB (*Domínguez et al., 2020*).

Deste modo, a autohidrólise efetuada em duas etapas é muito mais rentável do que a autohidrólise realizada apenas com um estágio, permitindo economizar entre 40 e 46% da energia. Caso este

pré-tratamento decorra apenas com um estágio e em condições suaves, na fase sólida da LCB é mais difícil as enzimas acederem à celulose durante a hidrólise enzimática, sendo necessárias condições mais severas de pré-tratamento, ou conjugar esta tecnologia com outra tecnologia de pré-tratamento (Domínguez *et al.*, 2020). Tal situação deve-se ao facto de a autohidrólise proporcionar uma solubilização seletiva da hemicelulose na fase líquida, o que permite que a celulose e, principalmente, a lenhina permaneçam quase sem alteração na fase sólida (Del Río *et al.*, 2020).

#### **2.2.2.4 Pré-tratamentos biológicos**

Neste tipo de pré-tratamentos, diversas lacases, peroxidases e outras enzimas lenhocelulíticas produzidas por bactérias e por fungos de podridão branca têm sido principalmente utilizadas para a remoção de lenhina e para a destoxificação de compostos fenólicos inibidores, resultantes da degradação da lenhina (os quais serão abordados, de seguida, no *segmento 2.2.3.1*), atuando por si só, ou na presença de um mediador – sistema mediador de lacases (LMS) (Schneider *et al.*, 2020).

Para efeitos de biorrefinaria, as lacases fúngicas são preferíveis em relação às lacases bacterianas, devido ao facto de apresentarem um maior potencial de oxidação-redução, o que, por sua vez, permite a remoção de uma maior percentagem de lenhina na LCB. Do mesmo modo, a deslenhificação com recurso a um LMS é mais eficiente do que a deslenhificação em que apenas se utilizam lacases, já que o mediador proporciona um aumento de potencial redox nas enzimas (Schneider *et al.*, 2020).

O pré-tratamento enzimático de LCB permite uma redução no tempo do processo de produção, decorrendo apenas em algumas horas, ao invés de demorar semanas, como sucede com o pré-tratamento com recurso a microrganismos. O recurso a lacases ou a peroxidases, principalmente se forem provenientes de fungos de podridão branca, possibilita uma redução dos compostos inibidores presentes nos caldos de fermentação, o que permite evitar o consumo de açúcares por microrganismos e, conseqüentemente, aumentar o rendimento em Bioetanol, dispensando a realização de operações de filtração e de lavagem (Schneider *et al.*, 2020).

Já a utilização de microrganismos, por ser mais morosa e implicar o consumo de açúcares, é preterida a favor do pré-tratamento enzimático. No entanto, este processamento de LCB requer um menor consumo de energia, ocorre em condições mais suaves de reação e não necessita da adição de reagentes para diminuir os compostos inibidores dos caldos de fermentação (Schneider *et al.*, 2020).

Não obstante, a maioria dos estudos efetuados até ao momento aponta para um processamento de LCB economicamente inviável, dado o pré-tratamento biológico requerer enzimas comerciais de elevado grau de pureza, encarecendo significativamente o processo de produção, principalmente, se a etapa seguinte do processo (hidrólise/sacarificação) for efetuada também com recurso a enzimas. Por outro lado, nem todos os compostos fenólicos são suscetíveis à oxidação por lacases. A acrescer a estas limitações, quando este pré-tratamento é realizado na presença de um LMS, o processo torna-se ainda mais impraticável, não só devido aos elevados custos do mediador, mas também devido ao facto de este exercer um efeito negativo no meio ambiente (*Schneider et al., 2020*).

## **2.2.3 Inconvenientes do Pré-Tratamento**

### **2.2.3.1. Tipos de compostos Inibidores**

Durante esta etapa, são formados compostos inibidores que afetam, não só a viabilidade das enzimas, caso a hidrólise seja enzimática, mas também a dos microorganismos fermentadores, diminuindo o rendimento em açúcares na sacarificação, bem como a eficiência da fermentação, no que respeita à produção de etanol (*Branco et al., 2018*).

Por um lado, a degradação em pentoses ou em hexoses pode conduzir à formação de furanos, nomeadamente furfural e HMF (5-hidroximetil-2-furaldeído). Estes compostos inibem o crescimento dos microorganismos e aumentam a duração da fase de latência ou fase *lag* (fase inicial da curva de crescimento microbiana, na qual não se verifica crescimento, devido ao facto de os microorganismos, ainda se estarem a adaptar ao novo meio que os rodeia, procurando sintetizar algumas proteínas). Consequentemente, o rendimento e a produtividade em Bioetanol ficam substancialmente afetados (*Branco et al., 2018*).

Por outro lado, também a degradação da hemicelulose pode levar à formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como, por exemplo, o ácido acético, o ácido láctico e o ácido levulínico. Estes ácidos são igualmente tóxicos para os microorganismos fermentadores, já que penetram facilmente na membrana destes e causam uma descida significativa de pH no citoplasma, conduzindo à morte celular (*Branco et al., 2018*).

Ainda de notar que a degradação da lenhina é responsável por gerar alguns compostos fenólicos, designadamente a vanilina, siringaldeído, o ácido trans-cinâmico e o ácido hidroxibenzóico. Tais

inibidores são responsáveis por inibir a ação das celulases, afetando a hidrólise da celulose (Branco *et al.*, 2018).

### **2.2.3.2 Tecnologias de destoxificação**

Face à formação de todos estes compostos, por vezes, torna-se indispensável a adição de uma etapa adicional ao processo de produção, com a finalidade de remover estes inibidores. Esta etapa é designada por destoxificação e recorre a tecnologias de natureza física, química e biológica para concretizar tal finalidade.

Nas tecnologias de natureza física, é corrente recorrer-se, quer a uma evaporação (Branco *et al.*, 2018), quer a uma extração com solventes orgânicos, quer a uma adsorção com carvão ativado ou ainda a uma separação por membrana (Wang *et al.*, 2018).

No que respeita às tecnologias de natureza química, pode promover-se uma neutralização, uma destoxificação alcalina ou uma permuta iónica.

Já nas tecnologias de natureza biológica, é possível recorrer-se, ou a microorganismos, ou a enzimas (Branco *et al.*, 2018), mais precisamente a lacases e a peroxidases (Wang *et al.*, 2018) provenientes de fungos de podridão branca, as quais podem substituir o carvão ativado. Conforme anteriormente se referiu no *segmento 2.2.2.4*, os pré-tratamentos biológicos podem igualmente ser utilizados como processos de destoxificação da LCB. Contudo, no caso de estas técnicas serem utilizadas como processos de destoxificação, não existe um consenso na comunidade científica sobre a fase do processo de produção em que esta técnica deve ser implementada, a fim de se obter um maior rendimento em Bioetanol: se antes ou depois da hidrólise. Jurado *et al.*, (2009), por um lado, consideram que o processo de produção é mais eficiente, caso se efetue a destoxificação biológica após a hidrólise (Jurado *et al.*, 2009), enquanto Moreno *et al.*, (2015) por outro lado, entendem que a abordagem tecnológica que assegura uma maior produtividade é aquela em que a destoxificação biológica é realizada antes da hidrólise (Moreno *et al.*, 2015).

No entanto, a utilização de tecnologias de destoxificação acarreta custos adicionais de investimento e de utilidades fabris, além de conduzirem à perda de açúcares (Wang *et al.*, 2018) e de nem sempre assegurarem uma remoção completa dos compostos inibidores presentes, sendo, portanto, uma área que ainda carece de alguma investigação. Os estudos mais recentes apontam duas alternativas possíveis para a melhoria da eficiência destas tecnologias. Por um lado, é sugerido a seleção de matéria-prima com baixo teor de lenhina, recorrendo, caso seja necessário, à engenharia genética para modificar as espécies vegetais, no sentido de diminuir o teor deste



polímero; por outro lado, é proposto a seleção de microrganismos que apresentem uma elevada resistência aos inibidores descritos, socorrendo-se da engenharia metabólica, se necessário, para estes a adquirirem (Kim, 2018; Jönsson & Martín, 2016).

### **2.3 Hidrólise/Sacarificação**

Uma vez devidamente tratada a biomassa lenhocelulósica, procede-se à conversão dos açúcares complexos em açúcares simples e fermentáveis através da quebra das ligações glicosídicas da celulose e da hemicelulose, ou por via química, ou por via biológica.

A hidrólise por via química processa-se com a utilização de ácido sulfúrico ou de ácido hidrolórico, ambos a baixas temperaturas. Segundo a literatura, a hidrólise ácida permite obter elevados rendimentos em açúcares, particularmente 90% de rendimento em glucose. É, no entanto, necessário existir um equilíbrio no que respeita à concentração de ácido a utilizar. Se, por um lado, uma elevada concentração de ácido (30-70%) pode conduzir à corrosão dos equipamentos, por outro, uma baixa concentração do mesmo (2-5%) pode conduzir à formação de compostos inibidores (ácido acético, o furfural, o HMF e fenóis), pelo facto de ser necessário aumentar a temperatura (200°C) (Branco *et al.*, 2018).

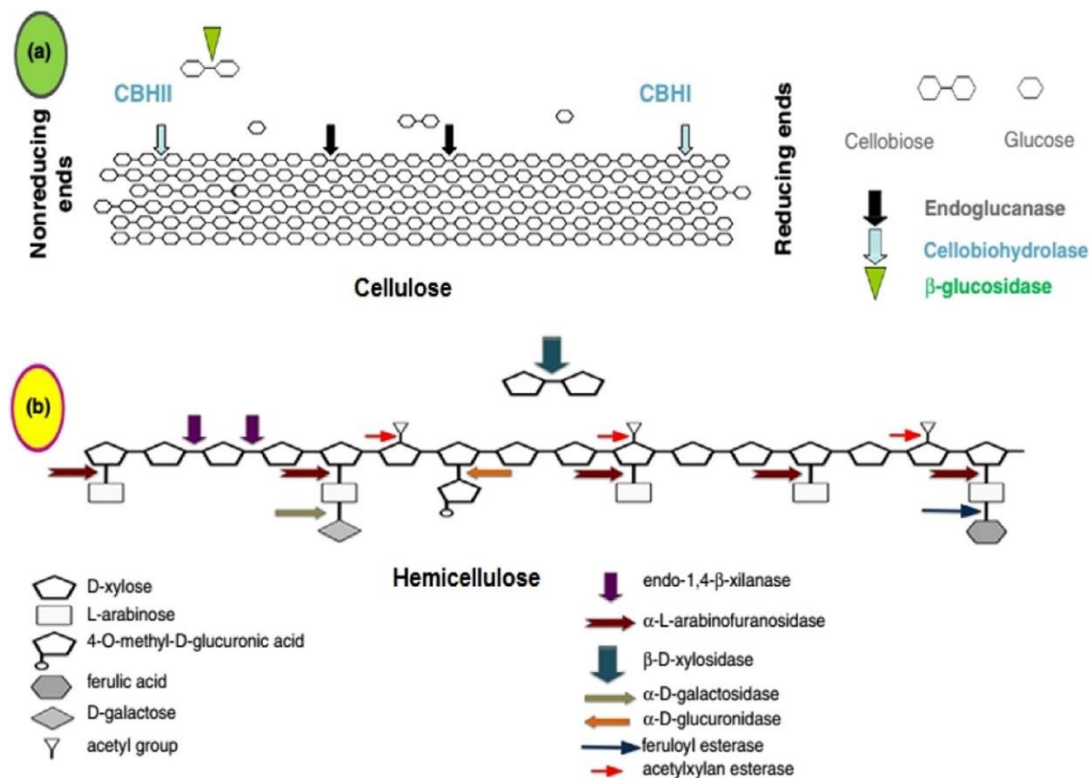
A hidrólise por via biológica processa-se com a utilização de enzimas, com condições de temperatura (50-60.°C) e de pH (4,5-5,5) suaves, requerendo, deste modo, menor energia. Neste tipo de hidrólise não ocorre a formação de compostos inibidores, nem a corrosão nos equipamentos, sendo possível alcançar maiores rendimentos em açúcares (80 a 95 %) e reduzir o impacte ambiental. Todavia, o custo das enzimas é bastante elevado, representando cerca de 20% dos custos de produção do Bioetanol. Acresce que as reações catalisadas biologicamente são lentas, sendo o processo da hidrólise enzimático muito moroso (Branco *et al.*, 2018).

Na hidrólise enzimática são utilizadas celulasas para degradar a celulose e hemicelulasas para degradar a hemicelulose. No caso das celulasas, o mecanismo de degradação envolve a ação conjunta de três celulasas: as endoglucanases (EG), as celobiohidrolases (CBH) e as  $\beta$ -glucosidades (BG). Em primeiro lugar, as EG (endo-1,4- $\beta$ -D-glucanases, EC 3.2.1.4) clivam as regiões amorfas da celulose. De seguida, as CBH (exo-1,4- $\beta$ -D-glucanases, EC 3.2.1.91) hidrolisam as extremidades livres da cadeia de celulose em dissacáridos de celobiose, dividindo-se em CBHI e em CBHII, os quais irão atuar sobre a extremidade redutora e sobre a extremidade não redutora, respetivamente. Por último, as BG (EC 3.1.1.21) hidrolisam a celobiose para se obter glucose (Dos Santos *et al.*, 2016; Volynets *et al.*, 2017). No caso particular das celulasas, estas podem ser inibidas pelo excesso dos compostos de açúcar que originam, os quais se podem

acumular descontroladamente no reator. Com efeito, CBH pode ser inibida por celobiose e BG pode ser inibida por glucose (*Gupta et al., 2016*).

Já no caso das hemicelulases, os mecanismos hidrolíticos não se encontram ainda totalmente estudados, pelo que ainda não existe conhecimento sólido acerca destas hidrolases (*Gupta et al., 2016*). Efetivamente a estrutura da hemicelulose, particularmente a xilana, é bastante mais complexa quimicamente do que a celulose e a sua degradação requer mecanismos mais específicos e uma multiplicidade de enzimas. No entanto, sabe-se que um mecanismo típico das hemicelulases inclui endo-1,4- $\beta$ -xilanaase ou endoxilanaase (E.C.3.2.1.8), 1,4- $\beta$ -xilana esterase, esterases ferúlicas,  $\alpha$ -1-arabinofuranosidasas,  $\alpha$ -glucuronidase (E.C.3.2.1.139),  $\alpha$ -arabinofuranosidase (E.C.3.2.1.55), acetilxilano esterase (E.C.3.1.1.72) e  $\alpha$ -4-O-metil glucuronosidasas xilosidase (E.C.3.2.1.37). As endoxilanasas hidrolisam as principais cadeias de xilana e a  $\beta$ -xilana esterase hidrolisa os xilooligossacáridos em xilose. As  $\alpha$ -arabinofuranosidasas e as  $\alpha$ -glucuronidasas removem a arabinose e o ácido glucurónico, respetivamente. As acetil esterases atacam os grupos acetil das xiloses, enquanto as esterases ferúlicas, não só hidrolisam as ligações éster que se estabelecem entre as arabinoses e o ácido ferúlico, mas também facilitam a libertação da hemicelulose da lenhina (*Zabed et al., 2016*). À semelhança do que ocorre com a glucose, também a acumulação em excesso de xilose no reator pode exercer um efeito inibidor sobre a hidrólise enzimática (*Kim, 2018*).

Os mecanismos hidrolíticos da celulose e da hemicelulose encontram-se ilustrados na figura 11.



**Figura 11:** Mecanismos de degradação enzimática da celulose (a) e da hemicelulose (b) (adaptado de *Zabed et al., 2016*).

Os principais fatores que afetam a hidrólise enzimática e, conseqüentemente, a atividade das enzimas e o rendimento em etanol, para além da influência negativa exercida pela lenhina, conforme foi abordado anteriormente, são a concentração dos polissacáridos presentes, a capacidade de reutilização das enzimas utilizadas na hidrólise (*Jahid et al., 2018*) e o teor de humidade na biomassa pré-tratada, já que o aumento deste parâmetro resulta numa diminuição de rendimento na sacarificação pelo facto de a digestão da celulose em glucose ficar comprometida (*Messaoudi et al., 2015*).

A fim de minimizar os custos associados a esta fase do processo de produção, muitos estudos têm sido efetuados no sentido de se recuperar as enzimas envolvidas na hidrólise e de as reutilizar em novos processos. *Eckard et al., (2013)*, por exemplo, analisaram a viabilidade de se utilizar micelas poliméricas de polietileno glicol de caseína e de Tween 20 (PEG-caseína e PEG-Tween20), como estabilizadores enzimáticos. Com a adição destes compostos, os investigadores conseguiram recuperar consideravelmente a atividade das enzimas intervenientes (*Eckard et al., 2013*).

Num outro estudo, efetuado por *Rodrigues et al., (2012)*, foi possível recuperar enzimas através de uma lavagem alcalina dos resíduos de lenhina e de celulose, tendo obtido mais de 60% de

atividade enzimática. Constataram que este procedimento constituía uma estratégia de reciclagem enzimática promissora, passível de ser implementada facilmente à escala fabril, por ser eficaz e económica (Rodrigues *et al.*, 2012).

Já Clementz *et al.*, (2019) avaliaram o potencial de se reaproveitar o osso bovino e as leveduras de padeiro descartadas pela indústria cervejeira. Constataram que o osso bovino pode atuar como suporte de imobilização de enzimas. Segundo os autores, foi possível reutilizar os biocatalisadores até 11 ciclos de reação, regenerando o suporte ósseo com ultrassons, o que constitui uma vantagem deste tipo de material em relação aos suportes comuns de gel. O osso bovino é um material de relativo baixo custo e que cumpre alguns dos requisitos essenciais para que um dado material seja considerado um bom suporte imobilização de células e de enzimas, designadamente apresenta uma área interna adequada, um tamanho de poro apropriado e uma elevada resistência mecânica, devido à presença de colagénio na sua composição. Todavia, verificaram que, ao lavarem com água o biocatalisador após a incubação, a maioria das leveduras foram removidas, indicando que a adsorção das células ao osso bovino fora fraca. Assim, os investigadores consideraram ser necessário efetuar um tratamento térmico a 35 °C durante 72 horas, para melhorar a adsorção das leveduras de padeiro comerciais, apesar deste tratamento térmico, quando aplicado a outra estirpe de levedura não ter melhorado a adsorção do suporte ósseo (Clementz *et al.*, 2019).

## 2.4 Fermentação

Nesta etapa, uma vez obtidos os monossacáridos fermentáveis, resultantes da fase da sacarificação - pentoses (C<sub>5</sub>) ou hexoses (C<sub>6</sub>) - é possível produzir-se etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), recorrendo-se a um microrganismo fermentador, conforme é elucidado pelas expressões (1) e (2), as quais representam, respetivamente, a produção de etanol e de dióxido de carbono, a partir de glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) e de xilose (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) (Branco *et al.*, 2018):



Numa fase inicial da fermentação, o microrganismo procura adaptar-se ao meio de cultura e sintetizar proteínas e ácidos nucleicos necessários para o seu desenvolvimento, sendo o seu crescimento ainda nulo. Esta fase é designada de fase de latência, ou fase *lag*. Após a fase de latência, segue-se a fase exponencial, ou fase *log*, na qual o crescimento do microrganismo é máximo e constante. De seguida, segue-se a fase estacionária, na qual não se verifica crescimento

celular pelo facto de o microrganismo tender a competir por uma quantidade limitada de nutrientes que, entretanto, se vão esgotando no meio, bem como pelo facto de simultaneamente se irem acumulando produtos tóxicos resultantes do seu metabolismo. Por último, quando já não restam mais nutrientes e existe uma acumulação excessiva de produtos tóxicos, o crescimento celular decai drasticamente, entrando na fase morte (*Sophanodorn et al., 2020*).

O meio de fermentação com ureia permite uma redução no custo das matérias-primas de 70 para 4,2 %, quando comparado com meios de cultura à base de extrato de peptona ou de extrato de levedura, os quais são bastante mais dispendiosos (*Raposo et al., 2017*).

Quanto menor for a duração da fermentação, menor serão os custos e, por conseguinte, maior a sustentabilidade económica do processo de produção (*Cutzu & Bardi, 2017*).

A fermentação decorre genericamente em modo de operação *Batch*, ou descontínuo. Neste modo de operação, a fermentação é efetuada sem que seja necessário adicionar meio de cultura para o microrganismo fermentador durante o processo. Assim, é realizada em sistema fechado, sendo o meio suplementado com nutrientes essenciais e o microrganismo fermentador adicionado ao meio antes de se iniciar o processo (*Sophanodorn et al., 2020*).

Todavia, em contexto industrial, as fermentações em modo semi-contínuo podem ser seleccionadas em detrimento de fermentações com outros modos de operação, devido a tempos de indução mais curtos, a um melhor controlo de contaminações e devido à obtenção de maiores rendimentos em Bioetanol (*Cutzu & Bardi, 2017*).

A utilização de outras fontes de carbono e de outras fontes de energia é fortemente inibida, enquanto existir glucose no reator. Tal situação constitui um obstáculo à produção de Bioetanol 2G, uma vez que a LCB é constituída por diversos tipos de açúcares e, nessa medida, outros hidratos de carbonos não poderão ser sujeitos à fermentação alcoólica até que a maior parte da glucose seja consumida, necessitando de longos tempos de fermentação (*Tana et al., 2019*).

Por outro lado, uma elevada concentração de glucose no meio reacional é prejudicial ao processo de produção, na medida em que, se for produzida em excesso, a glucose exerce um efeito inibidor, não só sobre as enzimas que a originam durante a hidrólise enzimática, tal como já foi referido, mas também sobre as leveduras, diminuindo a viabilidade destas e, por sua vez, prolongando o processo de fermentação. Adicionalmente, também a produção de glicerol no caldo de fermentação deve ser monitorizada atentamente, pois a superprodução de glicerol diminui a produção de Bioetanol. O glicerol é um metabolito secundário produzido pelas leveduras, como

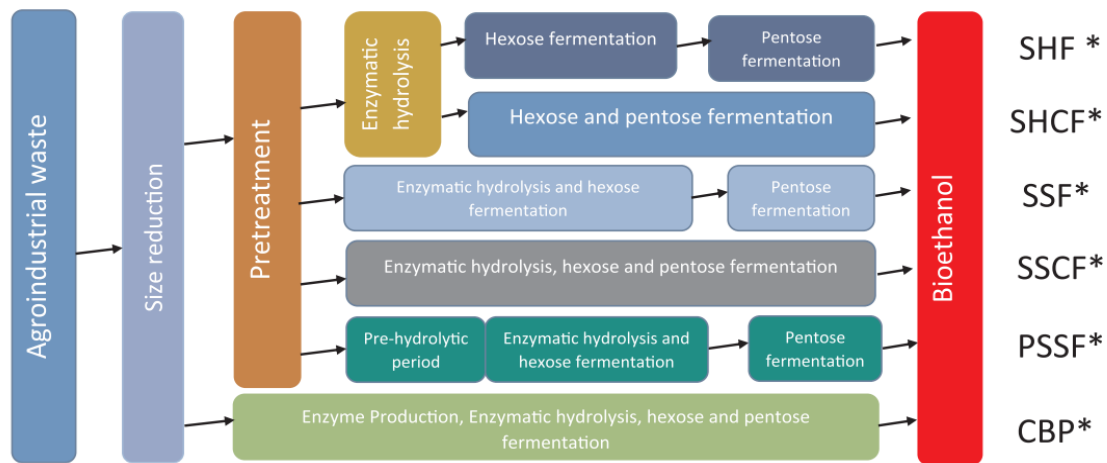
resposta às tensões osmóticas e ao etanol produzido durante a fermentação (*Pietrzak & Kawa-Rygielsk, 2015*).

Para a produção de Bioetanol 2G ser considerada economicamente viável, é necessário obter, pelo menos, uma concentração de etanol de 40 g/L, após a fermentação alcoólica. Com efeito, apenas concentrações de Bioetanol iguais ou superiores a este valor tornam possível a competitividade deste combustível verde face aos combustíveis fósseis, ao biodiesel e ao Bioetanol de primeira geração. Assim, torna-se imprescindível ter acesso a uma quantidade significativa do tipo biomassa selecionada no início do processo de produção, para que, posteriormente se obtenham maiores valores de concentração de Bioetanol e, por sua vez, menores custos energéticos, os quais se encontram essencialmente associados à fase da destilação. No entanto, operar a elevadas concentrações de LCB pode afetar o rendimento em etanol, não só devido a uma baixa disponibilidade de água e a uma baixa transferência de massa e de calor (*Domínguez et al., 2017*), mas também devido a um aumento de concentração de compostos inibidores (*Jung et al., 2017*), os quais podem afetar o desempenho das enzimas durante a hidrólise (*Katsimpouras et al., 2017*). Por isso, o melhor processo de produção será aquele que utilize uma concentração de matéria-prima tal, que permita conjugar elevados rendimentos com elevadas concentrações (*Domínguez et al., 2017*).

#### **2.4.1 Tipos de configurações industriais de fermentação**

A fim de se otimizar a eficiência do processo de produção, tem vindo a ser equacionado e estudado diferentes formas de se operar industrialmente a hidrólise e a fermentação. Neste sentido, existem atualmente seis tipos de configuração industrial de fermentação, as quais se encontram esquematizadas na figura 12:

- a) SHF (*Separate Hydrolysis and Fermentation*);
- b) SHCF (*separate hydrolysis and co-fermentation*);
- c) SSF (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*);
- d) SSCF (*simultaneous saccharification and co-fermentation*);
- e) PSSF (*pre-saccharification followed by simultaneous saccharification and fermentation*);
- f) CBP (*Consolidated bioprocessing*).



**Figura 12:** Tipos de Configuração industrial de fermentação (Carrillo-Nieves et al., 2019).

#### 2.4.1.1. Configuração SHF

No caso da configuração SHF, a hidrólise e a fermentação operam separadamente. Deste modo, em ambas as fases, são mantidas as temperaturas ótimas de operação, designadamente 50°C na hidrólise enzimática e entre 28 e 37°C na fermentação alcoólica (Carrillo-Nieves et al., 2019). No caso de as condições reacionais em cada etapa não serem as pretendidas, existe ainda a possibilidade de as otimizar, de forma independentemente, sem que um ajuste numa das fases tenha influência sobre a outra (Moodley & Kana, 2019).

Esta configuração oferece a possibilidade de se remover os sólidos insolúveis, após a hidrólise enzimática, o que permite facilitar a reutilização dos microorganismos utilizados durante a fermentação (Wawro et al., 2019). Contudo, em grande escala, esta separação apresenta um elevado custo (Moodley & Kana, 2019).

A outra grande limitação desta configuração consiste na inibição por *feedback* do produto final de BG pela glucose, no decorrer da hidrólise enzimática (Carrillo-Nieves et al., 2019).

#### 2.4.1.2. Configuração SHCF

No que diz respeito à configuração SHCF, a hidrólise da hemicelulose e a hidrólise da celulose ocorrem em reatores diferentes. Posteriormente, as pentoses e as hexoses obtidas são fermentadas em conjunto (Zabed et al., 2016). Contudo, nesta configuração, ainda não se encontram totalmente disponíveis os microorganismos capazes de produzir elevados teores de etanol na co-fermentação de pentoses e de hexoses (Chovau et al., 2013).

### 2.4.1.3. Configuração SSF

Relativamente à configuração SSF, a hidrólise e a fermentação decorrem em simultâneo num único reator e com maior celeridade (*Carrillo-Nieves et al., 2019*).

Nesta configuração não ocorre inibição do produto final (*Carrillo-Nieves et al., 2019*) e verifica-se uma diminuição dos riscos de contaminação, devido a uma menor acumulação de açúcares no caldo de fermentação (*Romania et al., 2019*). Acresce que, sendo o número de etapas e de reatores menor, é possível reduzir os custos de investimento em equipamentos e em mão-de-obra, bem como os custos de arrefecimento, dado já não ser necessário uma unidade de refrigeração entre a hidrólise e a fermentação, uma vez que estas etapas decorrem ao mesmo tempo nesta configuração (*Carrillo-Nieves et al., 2019; Palacios et al., 2019*). Por conseguinte, esta configuração apresenta um menor consumo de energia (*Wawro et al., 2019*) e um menor consumo de água de refrigeração (*Pietrzak & Kawa-Rygielsk, 2015*). Nesta configuração verifica-se, também uma redução nos custos associados à recarga das enzimas (*Romania et al., 2019*) e não existe a necessidade de uma operação de separação entre a hidrólise e a fermentação (*Moodley & Kana, 2019*).

No entanto, o facto de se verificar uma diferença de temperatura ótima entre as enzimas e os microrganismos fermentadores pode diminuir o desempenho de um dos dois processos e o rendimento final (*Palacios et al., 2019*). Porém, este contratempo pode ser ultrapassado de duas formas: por um lado, é possível diminuir a temperatura, apesar de a eficiência das celulases diminuir também; por outro lado, é possível aumentar a temperatura, ainda que, se esta superar a temperatura ótima dos microrganismos fermentadores (genericamente leveduras), a morfologia e a fisiologia destes podem sofrer alterações, resultando em danos celulares e, conseqüentemente, numa diminuição do seu metabolismo e da sua viabilidade, o que se traduz em menores concentrações, rendimentos e produtividades em Bioetanol (*Carrillo-Nieves et al., 2019*). Adicionalmente, também é possível recorrer a microorganismos termotolerantes para ultrapassar este mesmo constrangimento, na medida em que este tipo de microorganismos são capazes de tolerar elevadas temperaturas e, deste modo, conseguem suportar condições térmicas próximas às da hidrólise enzimática (*Palacios et al., 2019*).

De notar ainda que, de acordo com *Mihajlovski et al., (2018)*, esta configuração apresenta um insuficiente grau de hidrólise e, de igual modo, uma fonte de carbono insuficiente para o crescimento das leveduras, no início do processo de fermentação (*Mihajlovski et al., 2018*).



#### **2.4.1.4. Configuração SSCF**

No que toca à configuração SSCF, ocorre uma sacarificação simultânea de celulose e de hemicelulose e uma co-fermentação de glucose e de xilose, utilizando estirpes recombinantes. Apesar de esta estratégia apresentar um baixo tempo de operação e baixos custos de produção, as leveduras consideradas tradicionais em processos de fermentação não podem ser utilizadas, exigindo obrigatoriamente a utilização de estirpes recombinantes. Por outro lado, verifica-se ainda que esta configuração apresenta uma baixa taxa de hidrólise de celulose (*Zabed et al., 2016*).

#### **2.4.1.5. Configuração PSSF**

No que concerne à configuração PSSF, verifica-se uma pré-sacarificação seguida de uma sacarificação e de uma fermentação em simultâneo. Com efeito, as enzimas são adicionadas à biomassa pré-tratada, para iniciar o processo de sacarificação e, algumas horas depois, quando a glucose se começa a formar, o microrganismo fermentador é adicionado para convertê-la em etanol, evitando, deste modo, a acumulação de glucose no reator. Assim, durante as primeiras horas do processo, as enzimas podem atuar à sua temperatura ótima, assegurando uma formação de glucose controlada, bem como níveis baixos constantes de viscosidade no meio reacional (*Zabed et al., 2017; Paulová et al., 2014; Paulová et al., 2015; Limayem & Ricke, 2012; Ruiz et al., 2012*).

#### **2.4.1.6. Configuração CBP**

Quanto à configuração CBP, a produção da enzima requerida, a hidrólise e a fermentação decorrem num só passo e num só reator, reduzindo os custos de investimento, uma vez que são dispensadas utilidades associadas à produção do catalisador biológico (*Carrillo-Nieves et al., 2019*). Esta configuração não necessita de uma fase de pré-tratamento no seu processo de produção e apresenta baixas necessidades energéticas (*Hans Mattila et al., 2017*).

Apesar de ser considerada a mais fácil de operar, esta configuração apresenta duas grandes dificuldades. Por um lado, pretende-se encontrar microorganismos que, não só sejam capazes de tolerar elevadas concentrações de inibidores, mas também que sejam capazes de remover enzimaticamente a lenhina, a fim de evitar a utilização de produtos químicos agressivos, que tenham de ser posteriormente sujeitos a tratamento, aumentando o impacto ambiental (*Kawaguchi et al., 2016; Jahnavi et al., 2017; Xu et al., 2009*). Por outro lado, esses mesmos microorganismos têm também de possuir simultaneamente a capacidade de produzir enzimas hidrolíticas e de obter elevados rendimentos na produção de etanol. Com efeito, o foco desta configuração reside na

modificação genética de microorganismos capazes de degradar celulose e hemicelulose, a fim de também passarem a ser capazes de produzirem eficientemente bioetanol e, do mesmo modo, reside na alteração genética de microorganismos produtores de etanol, para que estes, possam passar a produzir enzimas hidrolíticas.

Assim sendo, constata-se que estamos perante um procedimento bastante complexo, razão pela qual, nos últimos anos, a modificação com recurso à engenharia genética de inúmeras bactérias, leveduras e fungos filamentosos tem ficado aquém das expectativas criadas, sendo necessário, na maioria das situações, adicionar-se enzimas externas ao processo, a fim de se obter elevadas produtividades em Bioetanol. Acresce que o processo em si, além de registar rendimentos de etanol baixos, também é bastante moroso, necessitando, aproximadamente entre 10 e 15 dias para ocorrer (*Olson et al., 2012*). Assim, apesar de este tipo de configuração ter sido alvo de muita investigação e de continuar a ser estudado, o Bioetanol 2G produzido a partir de CBP ainda não é totalmente comercializado, sendo este o obstáculo a ultrapassar nos próximos anos (*Carrillo-Nieves et al., 2019*).

#### **2.4.2 Microrganismos Fermentadores**

Para um microrganismo ser considerado ideal para mediar um processo de fermentação alcoólica, este deverá apresentar um elevado rendimento em etanol (superior a 90,0%, valor teórico) e uma elevada produtividade neste (superior a  $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{H}^{-1}$ ). Deverá também ser tolerante a baixos valores de pH e a elevados valores de temperatura, a fim de minimizar eventuais contaminações, bem como deve ser tolerante a elevadas concentrações de etanol (superior a 40,0 g/L) e apresentar elevada resistência a inibidores. Adicionalmente, deverá apresentar necessidades metabólicas simples, para que seja possível o seu crescimento em meios de cultura de baixo custo (*Balat, 2011*).

Segundo *Branco et al., (2018)*, os microrganismos mais utilizados na fermentação são a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria gram-negativa *Zymomonas mobilis* (*Branco et al., 2018*).

A *S. cerevisiae* permite obter elevados rendimentos em etanol e apresenta uma elevada tolerância ao mesmo, bem como a compostos inibidores, podendo ser utilizada para fermentar diversas hexoses (e.g. glucose, manose e galactose) e dissacáridos (e.g. sacarose e maltose) (*Branco et al., 2018*). Esta levedura torna o processo menos suscetível à contaminação por tolerar uma ampla gama de pH, é comparativamente menos dispendiosa, encontra-se facilmente disponível e reduz o custo da destilação por proporcionar uma elevada produtividade em Bioetanol (*Sophanodorn et al., 2020*).

Já com a *Z. mobilis* é possível fermentar glucose, sacarose e frutose, sendo capaz de originar, em comparação com a *S. cerevisiae*, um maior rendimento e uma maior produtividade em etanol, assim como apresentar uma maior tolerância a este álcool. Porém, esta bactéria não é capaz de fermentar uma gama tão ampla de açúcares como a *S. cerevisiae* e apresenta uma menor tolerância a inibidores, como o ácido acético (Branco et al.,2018).

No entanto, nem a *S. cerevisiae*, nem a *Z. mobilis* são capazes de fermentar pentoses e tal situação pode constituir um grande obstáculo, na medida em que a degradação da LCB pode originar uma mistura de açúcares C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>, sendo, na maioria dos casos, uma mistura de xilose e de glucose. Por esta razão, têm vindo a ser testados outros microrganismos mais promissores para colmatar esta limitação. No caso das leveduras, constatou-se que a *Candida shehatae*, a *Pachysolan tannophilus* e a *Scheffermyces stipitis* demonstraram ser mais eficientes para fermentar pentoses (além de hexoses), sendo, no entanto, sensíveis a baixos valores de pH, a inibidores e a elevadas concentrações de etanol. Contudo, a *S. stipitis* revelou ser a mais promissora industrialmente, apresentando uma maior *performance* para a xilose e um elevado rendimento em etanol (Branco et al.,2018).

A fim de se eliminar também a fragilidade da fermentação de ambas as formas simples de açúcar e de se minimizar o impacto negativo provocado pela diferença de temperaturas ótimas entre as enzimas e os microrganismos fermentativos na configuração SSF, nos últimos anos, tem vindo a ser investigada a possibilidade de se utilizarem microrganismos termófilos, como sejam *clostridium*, *thermoanaerobacterium*, *thermoanaerobacter* e *kluveromyces*. Estes microrganismos pertencem ao grupo dos extremófilos, o qual integra microrganismos capazes de crescer sob condições extremas de temperatura, de acidez, de basicidade, de salinidade, de pressão e de radiação. Este grupo de microrganismos é capaz de produzir uma grande variedade de enzimas resistentes às condições agressivas do processo da fermentação alcoólica (Branco et al.,2018).

Em comparação com os processos mediados por microrganismos mesófilos (os quais não são capazes de tolerar temperaturas tão elevadas como os termófilos), o processo de produção de Bioetanol que utiliza microrganismos termófilos apresenta menor risco de contaminação por outros microrganismos e um menor impacte ambiental, uma vez que o processo de conversão de biomassa residual em etanol requer menos energia (Donato et al., 2019). Porém, os termófilos apresentam uma baixa tolerância ao etanol, bem como promovem a produção de vários subprodutos, resultando em baixos rendimentos e em baixas taxas de produtividade de etanol. Os termófilos produzem celulases e xilanases, as quais são capazes de hidrolisar totalmente a biomassa perante elevadas temperaturas. Estas enzimas praticamente não são inibidas pelos

compostos fenólicos resultantes da degradação da lenhina durante a fase do pré-tratamento, ao contrário do que sucede com as enzimas produzidas por mesófilos.

*Aikawa et al.*, (2018) estudaram a *Herbivorax saccincola*, uma bactéria anaeróbia que apresenta um complexo macromolecular extracelular semelhante ao da celulose, bem como uma elevada proporção e diversidade de enzimas xilanolíticas. Esta bactéria foi isolada de uma comunidade de bactérias degradadoras de celulose presentes em dejetos bovinos (*Aikawa et al.*, 2018). *Tan et al.*, (2018) investigaram uma nova estirpe celulolítica do género *Chryseobacterium* que produz um complexo enzimático com atividade bifuncional testada em carboximetilcelulose e em xilano de bétula. Com efeito, este complexo consegue hidrolisar celulose e xilano, atuando, deste modo, como celulase e como xilanase (*Tan et al.*, 2018). *Shahi et al.*, (2018) testaram *Acidothermus cellulolyticus* 11B, o qual foi isolado de fontes termais ácidas do Parque Nacional de Yellowstone. Esta bactéria produz uma enzima trifuncional com atividade de endoxilanase, de arabinofuranosidase e de acetil xilano esterase, revelando ser muito eficiente na degradação de xilano de madeira de faia (*Shahi et al.*, 2018). *Yadav et al.*, (2018) isolaram *Anoxybacillus kamchatkensis* NASTPD13 de Paudwar Hot Springs, no Nepal, constatando que esta produz grandes quantidades de uma xilanase termoestável alcalina, a qual é capaz de operar, de forma otimizada a 65° C em meio alcalino (*Yadav et al.*, 2018). *Boyce & Walsh*, (2018) descobriram que o termófilo arquea *Sulfolobus shibatae* produz uma endo-1,4-b-d-glucanase, cuja forma recombinante expressa em *E. coli* apresentou atividade máxima entre os 95°C e os 100°C em  $\beta$ -glucano de cevada, em liquenano, em carboximetilcelulose e em xilano (*Boyce & Walsh*, 2018).

Atendendo aos diversos benefícios que a CBP pode oferecer industrialmente, têm também sido estudados, nos últimos anos, os mais variados microorganismos, alguns deles termófilos, no sentido de alcançar um maior avanço tecnológico na utilização deste tipo de configuração de fermentação. Neste sentido, foram estudadas algumas espécies de fungos, tais como *Ceriporia lacerata*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Cyathus stercolerus*, *Peniophora cinerea*, *Trametes suaveolens*, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Mucor indicus* e *Pleurotus ostreatus*, os quais demonstraram ser eficientes no que diz respeito à hidrólise de celulose e de lenhina em diferentes LCB durante o pré-tratamento biológico (*Tanimura et al.*, 2015; *Mattila et al.*, 2016; *Karimi & Zamani*, 2013; *Zoglowek et al.*, 2015; *Okamoto et al.*, 2011; *Okamoto et al.*, 2010; *Kozhevnikova et al.*, 2016; *González et al.*, 2016; *Kaneko et al.*, 2009; *Lee et al.*, 2010). No entanto, outros estudos concluíram que os fungos *Mucor indicus*, *Peniophora cinerea*, *Neurospora intermedia* e *Trametes suaveolens*, embora produzissem etanol e enzimas hidrolíticas com a mesma eficiência, e fermentassem, tanto pentoses, como hexoses, estes apresentavam uma menor taxa específica de crescimento, uma

menor produtividade e rendimento em etanol, devido à formação de inibidores, como o ácido acético.

Foram igualmente investigados fungos filamentosos, particularmente *Zigomyces* e *Basidiomyces* de podridão branca, os quais também comprovaram a sua eficácia nesta configuração (Jouzani & Taherzadeh, 2015; Ali et al., 2016; Wilkinson et al., 2016). Estes últimos são capazes de proliferar naturalmente em materiais sólidos com baixa atividade de água, penetrar profundamente no substrato, devido ao crescimento das hifas destes, e converter eficientemente num único passo substratos lenhocelulósicos em bioetanol e em outros compostos (Rocha et al., 2013).

## **2.5. Recuperação**

Após a obtenção do Bioetanol, é necessário purificá-lo através de uma sequência de destilações simples, a fim de o concentrar progressivamente. Na primeira geração, obtém-se um Bioetanol com 12% de pureza, após a fermentação, mas, no caso do de segunda geração, apenas se obtém um grau de pureza de 5%, sendo necessário primeiramente concentrá-lo a 20% e, posteriormente, a 95,6% (Branco et al., 2018).

Este grau de pureza (95,6%) é considerado o valor máximo teórico alcançado para uma destilação simples da mistura etanol/água à temperatura e pressão ambiente, devido ao azeótropo mínimo existente nesta mistura perante estas condições. Para remover a fração de água vestigial e se obter, assim, etanol anidro, são necessários processos de separação avançados para quebrar o azeótropo, como sejam desidratação química, destilação a vácuo (que permite alcançar rendimentos favoráveis de etanol, mesmo a temperaturas mais baixas), destilação azeotrópica, destilação extrativa, destilação de difusão, processos de separação por membrana e processos de adsorção (Cutzu & Bardi, 2017).

No entanto, a avaliação do equilíbrio energético na produção de Bioetanol revela que a maior parte da energia utilizada no processo é mobilizada para a etapa da destilação (Cutzu & Bardi, 2017), representando entre 60% e 80% dos custos de separação deste biocombustível (Branco et al., 2018). Tal situação deve-se à baixa concentração de etanol, que geralmente é obtida no caldo fermentativo. Ainda assim, é possível reduzir o consumo de energia, se se efetuar um aquecimento suave durante a realização desta etapa, mobilizando energia térmica residual proveniente de outros processos (Cutzu & Bardi, 2017).

O caldo fermentativo contém água, etanol diluído e uma fase sólida, a qual é essencialmente composta por lenhina vestigial que não foi degradada anteriormente pelos processos de pré-tratamento. O sistema convencional de destilação utilizado para recuperar e purificar o etanol traduz-se em duas colunas de destilação. Na primeira coluna, pretende-se separar o etanol dos componentes sólidos, pelo que, enquanto a fase da lenhina é obtida na base da coluna, a fase de vapor, constituída pela água e pelo etanol, é libertada no topo e introduzida, de imediato, na segunda coluna, na qual se recolhe o etanol no topo (*Hasanly et al., 2018*).

Todavia, a fase sólida do caldo fermentativo pode ser recuperada na base da primeira coluna e também ser utilizada na produção de eletricidade e de vapor. Esta fase é concentrada, em primeiro lugar, num evaporador múltiplo e, de seguida, é transferida para um gerador de vapor. Posteriormente, o vapor formado é direcionado para uma turbina, a fim de se gerar eletricidade, a qual pode ser comercializada ou reutilizada no processo. De notar ainda, que a água proveniente do fluxo condensado do evaporador e da base da segunda coluna de destilação pode também ser reciclada no processo (*Hasanly et al., 2018*).

## CAPÍTULO 3

### POTENCIAL DOS RESÍDUOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Neste capítulo, proceder-se-á ao relato da principal literatura, divulgada nos últimos cinco anos, para a área da bioenergia, designadamente a literatura que versa os resíduos reconhecidos com maior potencial para a produção de Bioetanol de segunda geração e respetivas tecnologias de pré-tratamento e de configuração industrial de fermentação.

Para os estudos a que se aludirá de seguida em que não é apresentada qualquer informação sobre o tipo de hidrólise que foi utilizado no processo de produção, tal significa que foi efetuada uma hidrólise enzimática, dado se tratar da hidrólise mais frequente em processos de produção de Bioetanol 2G.

#### 3.1 Resíduos agrícolas para a produção de Bioetanol

No que diz respeito aos resíduos agrícolas, relatar-se-á os estudos referentes às tecnologias de produção utilizadas para os resíduos de banana, de ananás, de limão, de castanha, de café, de cacau, de azeite, de trigo, de milho, de cevada e de arroz, dado estes serem os mais relatados pela literatura.

##### 3.1.1 Resíduos de Banana

No que respeita aos resíduos de banana, *Palacios et al.*, (2019) estudaram o potencial de um pré-tratamento ácido, seguido, ou de uma configuração SSF, ou de uma configuração PSSF. Em ambas as configurações de fermentação, utilizaram-se duas leveduras: a *Saccharomyces cerevisiae* e a estirpe termotolerante *Kluyveromyces marxianus*. Para a configuração SSF, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 83 %, utilizando a *Saccharomyces cerevisiae*, e de 76 %, utilizando a *Kluyveromyces marxianus*. Já para a configuração PSSF, os

investigadores obtiveram um rendimento em Bioetanol de 91%, utilizando a *Saccharomyces cerevisiae*, e de 85.76%, utilizando a *Kluyveromyces marxianus*. Este estudo permitiu concluir que, apesar de a configuração PSSF ter sido mais morosa do que a configuração SSF, a configuração PSSF permitiu, não só obter maiores concentrações de glicose e de frutose, como também uma maior produção de Bioetanol. Os investigadores concluíram também que, em ambas as configurações, a fermentação efetuada por *Saccharomyces cerevisiae* foi mais rápida e possibilitou uma maior produção de Bioetanol do que a fermentação efetuada por *Kluyveromyces marxianus*. Segundo os autores, no caso particular da configuração PSSF, esta situação pode-se ter ficado a dever a uma elevada concentração de açúcares, após a pré-recarga das enzimas, o que terá conduzido a uma repressão catabólica da *Kluyveromyces marxianus*, e conseqüentemente, a uma inibição na produção de Bioetanol. De notar que esta situação não se verificou com a *Saccharomyces cerevisiae* e que a *Kluyveromyces marxianus* é tipicamente caracterizada por uma baixa tolerância a níveis de stress e a compostos inibidores, o que também poderá ter contribuído para um menor rendimento em Bioetanol (Palacios et al., 2019).

Guerrero et al., (2018) foram mais longe e compararam três configurações de fermentação distintas, porém chegaram a conclusões controversas. Estes autores utilizaram uma configuração SHF, uma SSF e uma PSSF. Nos três processos de produção, utilizou-se previamente uma explosão de vapor catalisada por ácido para pré-tratar a biomassa, bem como se recorreu apenas à *Saccharomyces cerevisiae* para fermentar os açúcares existentes. No entanto, utilizaram-se dois resíduos distintos, para cada uma das abordagens tecnológicas, o que poderá ter sérias implicações na seleção do melhor processo de produção para uma unidade fabril. Efetivamente, enquanto o estudo efetuado por Palacios et al., (2019) utilizou sempre o mesmo tipo de resíduo, designadamente cascas de banana, a investigação desenvolvida por Guerrero et al., (2018) utilizou frações de duas regiões distintas da bananeira, nomeadamente os ráquis (parte do eixo da folha composta onde se inserem os folíolos e que está no prolongamento do pecíolo) (Fernandes, 2007) e o pseudocaule. Os autores deste estudo concluíram que, para os ráquis da bananeira, a melhor estratégia de produção foi aquela que utilizou a configuração PSSF, com a qual obtiveram um rendimento em Bioetanol de 86.6% (SHF: 85.9%; SSF: 82.8%), enquanto para o pseudocaule da bananeira, a melhor estratégia foi aquela que recorreu à configuração SHF, e que permitiu obter um rendimento em Bioetanol de 74.3% (SSF: 70.8%; PSSF: 73.9%) (Guerrero et al., 2018).



### 3.1.2 Resíduos de Ananás

O zinco e o cálcio são elementos presentes no ananás e, conseqüentemente, encontram-se presentes no Bioetanol produzido a partir dos resíduos deste fruto. Estes dois metais neutralizam o ácido resultante da combustão do motor, reduzindo a formação de compostos insolúveis, o que, por sua vez, evita a corrosão no motor. Além destes elementos, também é possível encontrar no Bioetanol produzido através destes resíduos outros aditivos que melhoram a eficiência do motor, tais como o magnésio, o boro e o fósforo (*Khandaker et al., 2018*).

Não obstante, o Bioetanol proveniente dos resíduos de ananás é igualmente constituído por elementos contaminantes que terão de ser removidos posteriormente através de operações adicionais de separação/purificação, o que acarreta mais custos ao processo de produção. São exemplos destes contaminantes o vanádio, o ferro, a sílica e o sódio (*Khandaker et al., 2018*).

No que se refere a processos de produção de Bioetanol a partir de resíduos de ananás, *Jahid et al., (2018)* imergiram cascas deste fruto em água e efetuaram uma autoclavagem, tendo utilizado *à posteriori* uma configuração SHF. Neste processo de produção, não só efetuaram uma hidrólise enzimática, como também uma hidrólise ácida (ácido sulfúrico), tendo ainda comparado as duas estratégias entre si. No final, tendo utilizado a *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 33%. Os investigadores concluíram que o pré-tratamento utilizado apresentou baixos custos e que a hidrólise enzimática foi mais eficiente do que a hidrólise ácida (*Jahid et al., 2018*).

Já *Vaitheki S & Deepa, (2016)* recorreram a um pré-tratamento de autohidrólise, seguida de uma configuração SHF, na qual utilizaram a *Saccharomyces cerevisiae*, como microrganismo fermentador. Esta abordagem de produção permitiu obter apenas um rendimento em Bioetanol de 7.2%. Os autores deste estudo constataram, no entanto, que a autohidrólise permitiu remover eficientemente a lenhina, não tendo sido necessário realizar uma etapa final de lavagem ou de neutralização, já que o único solvente utilizado neste pré-tratamento é a água (*Vaitheki S & Deepa, 2016*).

*Casabar et al., (2019)* estudaram ainda o potencial de pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, seguido de uma configuração SHF, na qual as enzimas utilizadas na hidrólise foram produzidas pelo fungo filamentoso *Trichoderma harzianum*. Esta estratégia de produção conduziu à obtenção de um rendimento em Bioetanol de  $5.98 \pm 1.01$  %, tendo utilizado a *Saccharomyces cerevisiae* para fermentar os monossacáridos obtidos. Os investigadores

concluíram que o hidróxido de sódio não foi apropriado para um processamento eficiente de açúcar a partir deste tipo de biomassa, apesar de o *Trichoderma harzianum* permitir aumentar o teor de açúcar (Casabar et al., 2019).

### 3.1.3 Resíduos de Limão

No que respeita aos resíduos de limão, John et al., (2019) avaliaram o potencial de um processo de produção de Bioetanol que utiliza uma explosão de vapor, seguido de uma hidrólise ácida (ácido sulfúrico diluído) assistida por ultrassons, efetuada separadamente da fermentação (SHF). Estes investigadores obtiveram um rendimento em Bioetanol de 64% e concluíram que, quanto menor o tempo de hidrólise e menor o consumo de ácido, maior o rendimento em açúcar. Por outro lado, constataram que, para a *Saccharomyces cerevisiae*, se o caldo de fermentação apresentar um pH inferior a 4, é favorecida a formação de ácido acético, mas se apresentar um pH superior a 5, é favorecida a produção de ácido butírico (John et al., 2019).

Também Indulekha et al., (2020) recorreram ao mesmo microrganismo fermentador e à mesma configuração de fermentação, mas optaram por conjugar a explosão de vapor com um catalisador ácido (ácido sulfúrico), tendo sido a hidrólise efetuada com recurso a enzimas. No final do processo, estes investigadores obtiveram um rendimento em Bioetanol de 85,97% (Indulekha et al., 2020).

### 3.1.4 Resíduos de Castanha

No que respeita aos resíduos de castanha (casca de castanha), Morales et al., (2018) aplicaram um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, seguido de uma configuração SSF, na qual foi utilizada a *Saccharomyces cerevisiae* como microrganismo fermentador, e obtiveram um rendimento em Bioetanol de 97%. Os investigadores consideraram fundamental para minimizar os custos do processo, não só a recuperação e reutilização do hidróxido do sódio, mas também a coprodução da lenhina e de outros produtos de elevado valor acrescentado para tornar o processo rentável. Os autores sugeriram ainda a inclusão de um estágio preliminar no processo de produção, a fim de se extrair os antioxidantes da casca de castanha (Morales et al., 2018).

### 3.1.5 Resíduos de Café

Os resíduos de café possuem um pH natural de 5,5, o que permite suportar o crescimento das leveduras e, conseqüentemente, produzir Bioetanol em quantidades apreciáveis. Deste modo, os resíduos de café no seu pH natural podem ser utilizados para a produção de Bioetanol, apresentando um baixo custo associado aos ajustes de pH, ou até mesmo um custo nulo. Estes resíduos apresentam uma quantidade considerável de azoto na sua composição, o qual assume um papel crucial no crescimento das leveduras, não sendo, deste modo, necessário adicionar-se outros tipos de compostos durante o processo fermentativo (*Woldesenbet & Chandravanshi, 2016*).

No que concerne a tecnologias de produção de Bioetanol a partir de resíduos de café (cascas e borras de café), *Dadi et al., (2018)* avaliaram o potencial de um processo de produção caracterizado por um pré-tratamento de ácido sulfúrico, seguido de uma configuração SHF, na qual efetuaram uma hidrólise enzimática e uma hidrólise ácida. Para a fermentação utilizaram a *Saccharomyces cerevisiae*, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 51.7 %. Verificaram que, apesar de na fermentação com cascas ter ocorrido a produção de ácido acético, o mesmo não sucedeu na fermentação com borras. No final, os investigadores estudaram ainda os benefícios da implementação de uma pervaporação por membranas seletivas, ao invés de uma destilação, para purificar o Bioetanol. Este estudo permitiu concluir que a pervaporação por membranas seletivas é uma das alternativas mais promissoras para concentrar o Bioetanol e que a mesma estratégia poderá vir a substituir as colunas de destilação, dada a simplicidade da operação em si, a ausência de produtos químicos adicionais e as baixas exigências energéticas que apresenta e que conduzem a baixos custos operacionais. Com efeito, apesar de a destilação permitir uma recuperação muito elevada de Bioetanol, esta operação apresenta elevadas necessidades energéticas, tornando, por vezes, o processo de produção insustentável do ponto de vista económico. No entanto, na pervaporação por membranas seletivas deve-se ter em consideração que a utilização de meios de fermentação complexos pode provocar incrustações nas membranas, resultando numa redução da taxa de permeação com o decurso do tempo de operação. Efetivamente, as membranas de pervaporação são habitualmente sensíveis aos componentes do caldo de fermentação (microorganismos fermentadores, nutrientes de fermentação, subprodutos e compostos inibidores), os quais podem afetar o desempenho da separação do Bioetanol (*Dadi et al., 2018*).

Já *Kim et al., (2017)* procederam a uma extração com diversos solventes orgânicos, para pré-tratar a biomassa, nomeadamente uma mistura de etanol e benzeno, seguida de um tratamento

com clorato de sódio e ácido acético. Posteriormente, utilizaram uma configuração SSF, na qual recorreram à *Saccharomyces cerevisiae*, para efetuar a fermentação alcoólica. Este processo de produção permitiu obter um rendimento em Bioetanol de 73,8%, não obstante, os investigadores manifestaram a sua convicção de que será possível obter até 81,9% de rendimento (*Kim et al., 2017*).

No estudo desenvolvido por *Burniol-Figolsa et al., (2016)* realizou-se uma extração com ácido clorogénico (solvente orgânico), como técnica de pré-tratamento dos resíduos, seguindo-se uma configuração SHCF, na qual se efetuou uma hidrólise com ácido sulfúrico diluído e uma fermentação alcoólica mediada pela *Saccharomyces cerevisiae*. Os autores deste estudo obtiveram um rendimento em Bioetanol de 90 % e constataram que a extração com ácido clorogénico aumentou a eficiência da hidrólise ácida, não tendo ocorrido, de um modo geral, perda de açúcares solúveis. Este estudo permitiu ainda concluir que a inclusão dos sólidos na fermentação aumentou ainda mais a eficiência geral do processo de produção (*Burniol-Figolsa et al., 2016*).

Ao contrário dos estudos anteriores referentes ao tipo de biomassa em causa, *Ravindran et al., (2017)* não efetuaram uma fermentação na sua investigação, pelo que neste estudo não foi possível apurar um valor de rendimento em Bioetanol. Contudo, as conclusões obtidas com esta investigação poderão ser o ponto de partida para o desenvolvimento de futuros estudos. Com efeito, os autores pretenderam comparar a eficiência de dois pré-tratamentos de ultrassons combinados: um combinado com permanganato de potássio e o outro combinado com hidróxido de sódio. No pré-tratamento de ultrassons combinado com permanganato de potássio não se formaram compostos inibidores, nem foi necessário mobilizar energia sobre a forma de calor em nenhuma fase do processo, para que o mesmo ocorresse. Trata-se assim, de um pré-tratamento simples, rápido, eficaz e económico. Esta abordagem de produção demonstrou ser uma estratégia mais eficiente em termos de recuperação de celulose, comparativamente com o pré-tratamento de ultrassons conjugado com hidróxido de sódio. Em contrapartida, o pré-tratamento de ultrassons combinado com hidróxido de sódio permitiu remover uma maior concentração de lenhina do que o pré-tratamento de ultrassons assistido por permanganato de potássio (*Ravindran et al., 2017*).

### **3.1.6 Resíduos de Cacau**

No que respeita aos resíduos de cacau (polpa de cacau), verificou-se que esta biomassa não é apropriada para produzir Bioetanol 2G. Com efeito, *Roini et al., (2019)* reportaram apenas a obtenção de um rendimento em Bioetanol de 4.85%, defendendo que o processo apresentou

um tempo de fermentação bastante elevado, cerca de 12 dias, e que conduziu à formação de grandes quantidades de ácido acético, o que inibiu consideravelmente a produção de Bioetanol. Para este estudo, não foi mencionado, nem o tipo de pré-tratamento utilizado, nem qual a hidrólise que foi efetuada, apenas foi relatado que o microrganismo fermentador foi a *Saccharomyces cerevisiae*. Contudo, os autores afirmam que é possível obter valores maiores de rendimento em Bioetanol, dado se tratar de uma matéria-prima com um elevado teor em açúcares (Roini et al., 2019).

### **3.1.7 Resíduos de Azeite**

No que concerne aos resíduos provenientes da produção de azeite (resíduo sólido que permanece após a extração de solventes de azeitonas prensadas a frio, bem como a água contida na polpa da oliveira, ou a água utilizada nas operações de lavagem e nos equipamentos destinados à extração de azeite), Battista et al., (2016) compararam três processos de produção com pré-tratamentos distintos entre si, mas todos com uma configuração SHF, na qual foi efetuada uma hidrólise ácida, recorrendo a ácido sulfúrico, e uma fermentação alcoólica mediada por *Saccharomyces cerevisiae*. Num dos processos de produção, os investigadores aplicaram um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 19.66%. Em outro processo, analisaram a potencialidade de um pré-tratamento alcalino de carbonato de cálcio, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 15.04%. No terceiro processo, testaram a eficiência de pré-tratamento de ultrassons, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 16.93%. Assim, os autores concluíram que a melhor estratégia de produção foi aquela que recorreu ao pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, na medida em que este permitiu uma maior redução no teor de polifenóis no meio reacional, os quais inibem a fermentação. De notar que, apesar de não ter sido considerado o melhor processo de produção, o carbonato de cálcio também provocou uma diminuição significativa da concentração de polifenóis, conduzindo ainda posteriormente a uma maior concentração de leveduras durante toda a fermentação, dado os efeitos benéficos do cálcio sobre o metabolismo de *Saccharomyces cerevisiae* (Battista et al., 2016). Assim, considera-se que o pré-tratamento alcalino de carbonato de cálcio poderia ser alvo de mais investigações em futuros estudos.

### **3.1.8 Resíduos de Cereais**

Relativamente aos processos de produção que recorrem a palhas de cereais, Hasanly et al., (2018) avaliaram a viabilidade de se implementar uma biorrefinaria que utilizasse uma explosão de vapor, seguida de uma configuração SSCF, para produzir Bioetanol 2G a partir

de palha de trigo. Segundo os investigadores, para este processo, é possível obter 95% de rendimento em Bioetanol, defendendo ainda que os processos de produção que recorrem a uma configuração SSCF apresentam maiores rendimentos e maiores produtividades em Bioetanol comparativamente com os processos que utilizam uma configuração SHF. Efetivamente, este estudo considera a configuração SSCF como uma das configurações promissoras para fermentar pentoses e hexoses. Acresce que, como a hidrólise enzimática é implementada no mesmo reator, o efeito da inibição por *feedback* é eliminado e os custos de investimento são reduzidos (Hasanly et al., 2018).

Já a tecnologia de produção testada por Braide et al., (2016), a qual recorreu a palha de milho, diz respeito a um pré-tratamento com ácido sulfúrico, seguido de uma configuração SHF, tendo-se utilizado a *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica. No entanto, esta investigação apenas permitiu obter um rendimento máximo em Bioetanol no valor de 6.17% (Braide et al., 2016).

Comelli et al., (2020) analisaram a possibilidade de se utilizar diretamente as águas residuais da indústria de bebidas adoçantes, como fonte de carbono, os expurgos de tanques de fermentação da indústria cervejeira, como inóculo, e resíduos de milho da indústria de processamento de amido de milho, como fonte de azoto e de vitaminas, para a produção de Bioetanol 2G. Estes resíduos são de baixo custo, são gerados em elevadas quantidades e não recorrerem a tecnologias de pré-tratamento, as quais, de um modo geral, conduzem à formação de compostos inibidores (Comelli et al., 2020).

No que diz respeito às águas residuais das bebidas adoçantes, estas são compostas por produtos rejeitados, quer devido às políticas de qualidade do processo de engarrafamento, quer devido às exigências do mercado, como, por exemplo, a falta de gás numa bebida, ou a expiração da data de validade desta. Segundo estes investigadores, estas águas residuais são atrativas para a produção de Bioetanol 2G, uma vez que possuem um elevado teor de açúcares (aproximadamente 60-180 g/L), são matérias-primas renováveis, apresentam uma formulação simples, e o processo de produção em si é ambientalmente sustentável. De notar ainda que os compostos adicionais aos hidratos de carbono presentes nas bebidas, tais como sais, conservantes, cafeína e óleos vegetais, não exercem qualquer efeito inibidor no metabolismo das leveduras (Comelli et al., 2020).

Os açúcares destas águas residuais (glucose, frutose e/ou sacarose) podem ser facilmente fermentados pela *Saccharomyces cerevisiae*, por isso foram utilizados inóculos de indústrias cervejeiras, para efetuar a fermentação alcoólica. De acordo com os autores deste estudo, os

inóculos das indústrias cervejeiras, habitualmente utilizados para rações de animais, são considerados atrativos para a produção de Bioetanol 2G, na medida em que contém, aproximadamente 100 g/L de células de levedura e apresentam um preço de mercado nulo, ou bastante reduzido (Comelli et al., 2020).

Contudo, apesar dos valores das concentrações iniciais das leveduras das indústrias cervejeiras terem sido adequados para a fermentação, observou-se um crescimento nulo de biomassa, bem como baixas taxas de consumo de açúcares, concluindo-se que uma grande parte da biomassa se encontrava morta ou apresentava lesões metabólicas graves, possivelmente dada a "idade" do inóculo, ou ao processo de fermentação prévio para produção de cerveja. Adicionalmente, nas tecnologias de pré-tratamento, as elevadas temperaturas provocaram uma redução ligeira no teor de açúcar, levando à formação de produtos de condensação, como o 5-hidroximetilfurfural (Comelli et al., 2020).

Lara-Serrano et al., (2018) decidiram implementar dois processos de produção de Bioetanol através de palha de cevada. Em ambos os processos, foi efetuado um pré-tratamento com dois líquidos iónicos, designadamente o 1-etil-3-metil acetato de imidazólio e o 1-etil-3-metil cloreto de imidazólio, bem como foi utilizada a *Saccharomyces cerevisiae*, como microrganismo fermentador. Enquanto num dos processos a configuração de fermentação utilizada foi a SSF, no outro a estratégia adotada foi uma PSSF. Não obstante, em termos de produção, não se verificou qualquer diferença entre as abordagens tecnológicas utilizadas, já que ambas permitiram obter um rendimento em Bioetanol de 97%. Em contrapartida, constataram que o pré-tratamento em questão possibilitou uma redução no tempo da hidrólise enzimática para apenas 24 horas, sendo esta uma duração significativamente menor, quando comparada com a duração da hidrólise enzimática antecedida por outros pré-tratamentos (Lara-Serrano et al., 2018).

No caso da investigação levada a cabo por Jin et al., (2020) foi possível investigar um processo de produção de Bioetanol 2G através de palha de arroz. Neste processo, os investigadores utilizaram um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio em conjunto com um pré-tratamento de ácido sulfúrico, seguido de uma configuração SHF, na qual as enzimas necessárias para efetuar a hidrólise foram produzidas pelo fungo *Aspergillus fumigatus*. Com esta abordagem de produção, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 83.5%, tendo utilizado a *Saccharomyces tanninophilus*, para efetuar a fermentação. Neste estudo verificaram que a lenhina foi mais rapidamente degradada pelas enzimas provenientes de *Aspergillus fumigatus* (lacases) do que pelo tratamento combinado (NaOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Por outro lado, apesar de a degradação seletiva de lenhina provocada pelo pré-tratamento combinado

ter originado fenóis, os quais atuam habitualmente como compostos inibidores nos processos de produção de Bioetanol 2G, estes compostos promoveram a produção de mais lacases *in situ* com uma elevada atividade enzimática. Neste processo constatou-se ainda que a *Saccharomyces tanninophilus* conseguia fermentar pentoses e hexoses, ao contrário do que sucede com a *Saccharomyces cerevisiae* (Jin et al., 2020).

### **3.2 Resíduos florestais para a produção de Bioetanol**

No que concerne aos resíduos florestais, relatar-se-á os estudos referentes aos processos de produção de Bioetanol 2G mediante recurso aos resíduos de eucalipto, de pinheiro, de faia, de bambu e de *Paulownia Tomentosa*, dado estes serem os mais reportados pela literatura.

#### **3.2.1 Resíduos de Eucalipto**

No que diz respeito aos resíduos de eucalipto, Schneider et al., (2020) combinaram uma tecnologia de explosão de vapor com um tratamento biológico efetuado por lacases isoladas de *M. palmivorus* (fungo de podridão branca), para pré-tratar estes resíduos e, de seguida, optaram por utilizar uma configuração SHF, tendo obtido um rendimento de 82.55% em Bioetanol. Os investigadores destacam a eficiência das lacases na degradação da lenhina, o que resultou numa hidrólise enzimática mais eficaz e, conseqüentemente, num maior rendimento em Bioetanol. Constatou-se que as lacases provenientes do fungo em questão, ao removerem a lenhina da LCB, sem necessitarem de mediadores, tornaram o processo mais ecológico e menos dispendioso. Verificou-se ainda que *M. palmivorus* apresentava um conteúdo rico em celulasas e em hemicelulasas com elevada atividade enzimática, podendo inclusive ser utilizado em processos de biorremediação dos solos (Schneider et al., 2020).

Já Messaoudi et al., (2019) também utilizaram uma configuração SHF, contudo, optaram por combinar um tratamento de ácido sulfúrico com um tratamento de hidróxido de sódio na primeira fase do processo de produção, tendo obtido um valor de rendimento em Bioetanol bastante inferior ao mencionado no estudo anterior, designadamente 36,40%. Em acréscimo, os autores reaproveitaram a lenhina para a produção de vanilina em quantidades significativas e hidrolisaram com ácido sulfúrico a fração de hemicelulose, para produzir elevada concentração de xilose, a qual foi fermentada com vista à produção de compostos de elevado valor acrescentado, como o xilitol (Messaoudi et al, 2019).



No caso de *Messaoudi et al.*, (2015), estudou-se a aplicação de uma DIC para pré-tratar a LCB, seguida de uma configuração SHF, tendo-se obtido um valor de rendimento em Bioetanol de 37.50%. Segundo estes investigadores, verificou-se uma melhoria no rendimento da hidrólise enzimática e, conseqüentemente, no rendimento da fermentação em comparação com o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído (*Messaoudi et al.*, 2015).

*Romania et al.*, (2019) investigaram ainda o potencial de um pré-tratamento organosolv com uma solução de etanol e água, seguido de uma configuração de SSF, tendo obtido um valor de rendimento em Bioetanol de 99% (*Romania et al.*, 2019).

Enquanto nos estudos relatados anteriormente se utilizou a *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica, *Morales-Martinez et al.*, (2016) recorreram à *Zymomonas mobilis* para o mesmo efeito, tendo obtido um valor de rendimento em Bioetanol de 87%. Neste estudo, investigou-se o potencial da combinação de uma explosão de vapor com uma autohidrólise na fase do pré-tratamento da LCB, seguido de uma configuração SHF (*Morales-Martinez et al.*, 2016).

### **3.2.2 Resíduos de Pinheiro**

As agulhas de pinheiro crescem rapidamente, apresentam uma rápida renovação, uma grande resistência e uma elevada flexibilidade. Não obstante, estes resíduos são altamente inflamáveis (*Slathia et al.*, 2020).

*Wang et al.*, (2018) aplicaram um pré-tratamento de ácido sulfúrico diluído e de bissulfito de sódio, seguido de uma configuração SSF, na qual utilizaram a *Saccharomyces cerevisiae*, como microrganismo fermentador. No final, os autores obtiveram um rendimento em Bioetanol de 20.5% (*Wang et al.*, 2018).

### **3.2.3 Resíduos de Faia**

Quanto aos resíduos de faia, *Katsimpouras et al.*, (2017) procederam a uma oxidação húmida para pré-tratar a biomassa, utilizando uma mistura de acetona e água, seguida de uma configuração SSF. Recorrendo à *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica, foi-lhes possível obter um valor de rendimento em Bioetanol de 68.1%. Os investigadores tiveram de adicionar uma maior quantidade de nutrientes no meio de cultura, para aumentar a concentração final de etanol, o que contribuiu para um aumento final no custo do processo de produção. Por outro lado, constataram que a adição de enzimas extra, antes da

configuração SSF, podia afetar a viabilidade celular, devido a alguns compostos que se encontravam presentes na LCB, tais como o sorbitol ou o glicerol (*Katsimpouras et al., 2017*).

### **3.2.4 Resíduos de Bambu**

O bambu apresenta elevadas quantidades de sílica na sua composição, o que pode constituir um inconveniente no processo de produção de Bioetanol. Com efeito, os resíduos desta planta são difíceis de pré-tratar, na medida em que a sílica forma precipitações insolúveis em água, afetando a sua separação de processo (*Yuan et al., 2017*).

No que concerne a processos de produção de Bioetanol através de resíduos de bambu, *Yuan et al., (2017)* efetuaram uma extração alcalina com hidróxido de sódio e um tratamento enzimático com xilanases. Posteriormente, utilizaram uma configuração SHF, na qual recorreram à *Saccharomyces cerevisiae* para fermentar os monossacáridos obtidos, e obtiveram um rendimento em Bioetanol de 93.2%. Os autores deste estudo constataram que o pré-tratamento em questão permitiu remover toda a sílica existente (*Yuan et al., 2017*).

Já no estudo desenvolvido por *Song et al., (2020)*, realizou-se um pré-tratamento combinado de ácido acético com peróxido de hidrogénio, seguido, ou de uma configuração SHF, ou de uma configuração SSF. No caso do processo de produção que utilizou a configuração SHF, os investigadores obtiveram um rendimento máximo em Bioetanol de 83,1%, enquanto o processo que recorreu à configuração SSF permitiu obter um rendimento máximo em Bioetanol de 85,5%, tendo sido utilizado, em ambas as estratégias, a *Saccharomyces cerevisiae*, como microrganismo fermentador (*Song et al., 2020*).

Quanto à investigação levada a cabo por *Huang et al., (2020)*, também foi utilizado um pré-tratamento alcalino de peróxido de hidrogénio, mas, neste contexto, o mesmo não foi conjugado com nenhum outro pré-tratamento. Os investigadores realizaram vários testes de otimização de concentração de peróxido de hidrogénio e de temperatura, a fim de identificar e de selecionar as condições reacionais que permitiam obter o melhor rendimento em Bioetanol possível, o qual apresentou o valor de 75%. Adicionalmente, utilizaram uma configuração SSF, recorrendo a dois microrganismos fermentadores. Utilizaram a *Saccharomyces cerevisiae* para fermentar a glucose e a *Pichia stipites* para fermentar a xilose (*Huang et al., 2020*).

No que respeita à investigação de *Yuan et al., (2020)* foi analisada a potencialidade de um pré-tratamento alcalino com dois estágios, sendo utilizado hidróxido de sódio no primeiro e

peróxido de hidrogénio no segundo. De seguida, os autores compararam uma configuração SSCF com uma configuração SHF, tendo recorrido à *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação em ambas as abordagens tecnológicas. No final, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 63,4% para a configuração SSCF e um rendimento em Bioetanol de 60,4 % para a configuração SHF. Os investigadores concluíram ainda que, comparativamente com a configuração SHF, a estratégia SSCF permitiu reduzir a acumulação de açúcares no reator e, deste modo, minimizar o efeito inibidor provocado por estes, bem como permitiu diminuir o carregamento de enzimas, aumentar a concentração em Bioetanol e reduzir os custos operacionais, dada as etapas da hidrólise enzimática e da fermentação alcoólica decorrerem no mesmo reator (Yuan et al., 2020).

Tri et al., (2018) conceberam ainda um processo de produção marcado pela utilização de um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, seguido, ou de uma configuração SSF, ou de uma configuração CBP. Em ambas as tecnologias de produção, utilizaram o fungo de podridão branca *Phlebia sp* para fermentar os monossacáridos obtidos, contudo, este fungo também poderia ter sido utilizado na fase do pré-tratamento ou na fase da hidrólise na configuração SSF, tal como sucedeu na configuração CBP, já que este microrganismo apresenta habitualmente essa tripla funcionalidade em configurações CBP, não sendo necessário adicionar enzimas ao processo de produção. Para a configuração SSF, os investigadores obtiveram um rendimento em Bioetanol de 58.9%, enquanto para a configuração CBP, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 12,8% (Tri et al., 2018).

### **3.2.5 Resíduos de *Paulownia Tomentosa***

A *Paulownia tomentosa* é uma árvore de folha caduca com baixa necessidade de água (Del Río et al., 2020) que apresenta um rápido crescimento, de curta rotação e com uma elevada produção de biomassa (50 t/ha ano). Adicionalmente, a *Paulownia Tomentosa* apresenta um elevado grau de tolerância a diferentes condições de stress ambiental, particularmente resistência ao enraizamento, à seca e a solos pobres (Domínguez et al., 2017).

Algumas espécies de *Paulownia* podem ser promissores agentes de fitorremediação de solos poluídos com metais pesados, devido à sua capacidade de acumular zinco e cádmio nas folhas, cálcio e potássio nas hastes, e magnésio, sódio, ferro e cádmio na raíz. Apesar de a *Paulownia Tomentosa* ser considerada uma espécie invasora em muitos países, existem híbridos desta árvore exótica, tais como a *Paulownia Elogata* e a *Paulownia Fortunei*, que produzem sementes inviáveis, limitando os riscos de invasão. Em Portugal, é permitido o cultivo de *Paulownia Tomentosa*, mediante licença emitida pelo Instituto da Conservação da Natureza

e Florestas (ICNF), conforme artigo 21.º do Decreto-Lei n.º 92/2019 de 10 de julho (Rodríguez-Seoane et al., 2020).

No que se refere aos resíduos de *Paulownia Tomentosa*, Domínguez et al., (2017) estudaram duas abordagens tecnológicas distintas, ambas recorrendo a um pré-tratamento de autohidrólise e ao mesmo tipo de microrganismo fermentador, designadamente a *Saccharomyces cerevisiae*. Por um lado, analisaram o processo de produção, caso se utilizasse uma configuração SHF, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 100% e, por outro lado, avaliaram o processo de fabrico, se se utilizasse uma configuração SSF, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 95% (Domínguez et al., 2017).

Del Río et al., (2020) investigaram também a potencialidade de um pré-tratamento de autohidrólise, mas combinando-o com um pré-tratamento *Organosolv* de etanol/água. Seguidamente, os investigadores optaram por implementar uma configuração PSSF e por utilizar a *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 100%. Os autores deste estudo avaliaram ainda a eficiência da autohidrólise e da solução etanol/água para pré-tratar a biomassa em questão, quando realizadas separadamente, e constataram que a estratégia combinada foi a mais eficiente comparativamente com cada um dos pré-tratamentos efetuados individualmente (Del Río et al., 2020).

Domínguez et al., (2020) foram mais longe e compararam duas abordagens tecnológicas que utilizam uma autohidrólise, seguida de uma configuração SHF. A diferença entre as tecnologias de produção residia apenas no pré-tratamento, pois num processo foi efetuado um estágio de autohidrólise e no outro foram realizados dois estágios de autohidrólise, utilizando-se, em ambas as estratégias, a *Saccharomyces cerevisiae*, como microrganismo fermentador. Para a estratégia de um estágio, o rendimento em Bioetanol obtido foi de 82.6 %, e para a estratégia de dois estágios, o rendimento em Bioetanol obtido foi de 100% (Domínguez et al., 2020).

Ye et al., (2016) estudaram ainda o potencial da conjugação de um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio com um pré-tratamento de ultrassons e compararam-na com o potencial de um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio e de um pré-tratamento de ácido diluído (ácido sulfúrico), ambos realizados separadamente. Embora neste estudo não se tenha efetuado uma fermentação alcoólica, motivo pelo qual não foi possível apurar valores de rendimento em Bioetanol, esta investigação permitiu retirar conclusões interessantes, para que futuros investigadores possam prosseguir os estudos relativos a estes três pré-tratamentos

em causa. Com efeito, os autores deste estudo concluíram que, apesar de o pré-tratamento alcalino assistido por ultrassons ter permitido remover uma quantidade maior de lenhina do que os outros dois pré-tratamentos, o mesmo aumentou o consumo de energia, conduzindo, por sua vez, a um aumento dos custos em relação aos restantes processamentos de LCB. No entanto, verificou-se que, tanto no pré-tratamento alcalino, como no pré-tratamento combinado não ocorreu a formação de compostos inibidores (*Ye et al., 2016*).

### **3.3 Outros resíduos com potencial para a produção de Bioetanol**

Serão ainda objeto de relato os estudos referentes às opções tecnológicas existentes que recorrem aos resíduos de cânhamo e de tabaco.

#### **3.3.1 Resíduos de Cânhamo**

O cânhamo é uma planta ambientalmente amigável, na medida em que melhora a qualidade do solo, é útil para a recuperação de áreas degradadas, sendo possível capturar aproximadamente 2,5 toneladas de dióxido de carbono numa área de cultivo equivalente a 1 hectare. Esta planta apresenta um curto período de vegetação, compreendido entre 3 e 4 meses, bem como um rápido crescimento, podendo atingir 4 metros de altura (*Wawro et al., 2019*).

O cânhamo é extremamente resistente, adapta-se perfeitamente a diferentes condições climáticas e desenvolve-se praticamente em qualquer tipo de solo. Acresce que não é sensível ao ataque de várias pragas, nem exige a utilização de pesticidas (*Wawro et al., 2019*).

Os resíduos de cânhamo apresentam um elevado teor de celulose (*Zhao et al., 2020*) e podem ser adquiridos a um custo relativamente baixo (*Narasimhulua & Manasa, 2018*). No entanto, a produção desta biomassa, a otimização das suas condições de pré-tratamento e de fermentação, bem como a avaliação do seu ciclo de vida são muito limitadas. Por outro lado, o benefício económico passível de ser obtido depende, em grande parte, do crescimento da plantação, da área de cultivo (em hectares) e das políticas governamentais (*Zhao et al., 2020*).

Alguns estudos têm sido efetuados com a biomassa de cânhamo, tendo em vista a produção de Bioetanol 2G. *Wawro et al., (2019)* a título de exemplo, utilizaram um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, seguido, ou de uma configuração SHF, ou de uma

configuração SSF, ambas recorrendo a *Saccharomyces cerevisiae*. No processo em que se utilizou uma configuração SHF, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 21,02 % e no processo que recorreu à configuração SSF, um rendimento em Bioetanol de 13 % (Wawro et al., 2019).

Já Kuglarz et al., (2015) utilizando, também a *Saccharomyces cerevisiae* como microrganismo fermentador, obtiveram um rendimento em Bioetanol muito superior, nomeadamente 89 %, ao utilizar um pré-tratamento oxidativo alcalino de peróxido de hidrogénio conjugado com um pré-tratamento ácido diluído (ácido sulfúrico), seguido de uma configuração SHF. Os investigadores procederam ainda ao estudo de ambos os pré-tratamentos, caso fossem utilizados isoladamente e puderam constatar que o aumento do tempo de reação do peróxido de hidrogénio resultou em maiores concentrações de compostos inibidores, designadamente ácido acético e compostos fenólicos solúveis. Foi-lhes ainda possível comprovar que o pré-tratamento ácido foi mais eficiente do que o pré-tratamento oxidativo alcalino, devido ao facto de se gerarem compostos inibidores em concentrações bastantes menores (Kuglarz et al., 2015).

### **3.3.2 Resíduos de Tabaco**

No que concerne às opções tecnológicas que utilizam resíduos de tabaco (talo, hastes e folhas da planta do tabaco), Sarbishei et al., (2020) aplicaram um pré-tratamento com hidróxido de sódio diluído, seguido de uma configuração SHF e, utilizando o fungo filamentosso *Mucor hiemalis*, obtiveram um rendimento em Bioetanol de 97% (Sarbishei et al.,2020).

Yuan et al., (2019) também implementaram exatamente o mesmo processo de produção que Sarbishei et al., (2020), mas as etapas do pré-tratamento e da fermentação alcoólica foram mais morosas e obtiveram um rendimento mais baixo, nomeadamente 72,7%. Por outro lado, Yuan et al., (2019) avaliaram ainda a potencialidade de um pré-tratamento a vapor catalisado por ácido (ácido sulfúrico), seguido também de uma configuração SHF, tendo obtido um rendimento em Bioetanol de 70,6 %. De notar que, em ambos os processos de produção destes investigadores, ao contrário do estudo efetuado por Sarbishei et al., (2020), se utilizou a *Saccharomyces cerevisiae*, como microrganismo fermentador. Segundo Yuan et al., (2019), em comparação com o pré-tratamento alcalino, o pré-tratamento a vapor catalisado por ácido removeu uma menor quantidade de sílica, a qual afeta consideravelmente a hidrólise enzimática. Por outro lado, também comparativamente ao pré-tratamento alcalino, o pré-tratamento a vapor catalisado por ácido solubilizou mais a hemicelulose, preservando mais a

lenhina, o que pode ter provocado uma adsorção das enzimas à superfície da lenhina, conduzindo, por sua vez, a um menor rendimento em Bioetanol (Yuan *et al.*, 2019).

Já *Curbelo-Hernández et al.*, (2019) optaram por combinar um pré-tratamento de ultrassons com um pré-tratamento de ozono, bem como decidiram ainda avaliar o potencial de ambos os pré-tratamentos separadamente. De notar que, neste estudo, não foi realizada uma fermentação alcoólica, pelo que não foi possível apurar valores de rendimento em Bioetanol. Com efeito, o objetivo desta investigação foi apenas analisar a eficiência das três possibilidades de pré-tratamento (pré-tratamento apenas com ozono, apenas com ultrassons e combinado) e não o potencial de um processo de produção no seu todo. Não obstante, os investigadores chegaram a conclusões interessantes que podem levar outros autores no futuro a prosseguir os estudos relativos a estes pré-tratamentos em questão. Os investigadores, não só concluíram que o pré-tratamento com ozono é mais eficiente para degradar a lenhina do que o pré-tratamento de ultrassons, como também constataram que o pré-tratamento combinado conduziu a um aumento na concentração de açúcares e a um decréscimo considerável na concentração de lenhina, comparativamente com cada um dos pré-tratamentos quando realizados individualmente. No entanto, apesar de a concentração de lenhina ter diminuído no pré-tratamento combinado, ainda assim, a concentração de lenhina permaneceu elevada. Assim, estes autores consideraram ser necessário utilizar a jusante uma outra tecnologia de processamento de LCB, a fim de remover a lenhina residual (*Curbelo-Hernández et al.*, 2019).

## CAPÍTULO 4

### A INDÚSTRIA DO BIOETANOL 2G

#### 4.1. Indústrias de Bioetanol 2G a nível mundial

Ao longo dos últimos anos, têm vindo a ser implementados complexos industriais de produção de Bioetanol de 2ª geração, alguns dos quais se encontram descritos de seguida.

A *Beta Renewables*, localizada em Crescentino, em Itália, foi a primeira biorrefinaria de Bioetanol lenhocelulósico no mundo. A operar desde 2013, esta unidade industrial produz Bioetanol 2G, utilizando cerca de 270 000 toneladas de palha de cereais por ano (*Gírio, 2021*), designadamente palha de trigo e palha de arroz. Este complexo industrial, que se encontra apresentado na figura 13, recorre a uma estratégia de sacarificação simultânea de celulose e de hemicelulose e co-fermentação de pentoses e hexoses (SSCF) (*ETIP Bioenergy, 2021; Betarenewables, 2021; Aguilar et al., 2018*), produzindo sensivelmente 76 000 m<sup>3</sup> de Bioetanol por ano. A biorrefinaria recupera ainda a lenhina do processo de produção e, através da sua combustão, consegue gerar energia na ordem dos 13MW (*Gírio, 2021*).





**Figura 13:** Beta Renewables, biorrefinaria de Bioetanol de 2ª Geração, Crescentino, Itália (Gírio, 2021).

A *Cellunolix*, sediada em Kajaani, na Finlândia, foi criada em 2017 e tem uma capacidade de produção de Bioetanol de 10 milhões de litros ao ano, recorrendo a resíduos de pinheiro (Gírio, 2021). Esta biorrefinaria encontra-se representada na figura 14.



**Figura 14:** Cellunolix, biorrefinaria de Bioetanol de 2ª Geração, Kajaani, Finlândia (Gírio, 2021).

A *Bioflex*, ilustrada na figura 15, é um complexo industrial produtor de Bioetanol 2G a partir de bagaço e de canudo de cana-de-açúcar residual, localizado em São Miguel dos Campos, em Alagoas, no Brasil. Este complexo tem uma capacidade de produção de Bioetanol de 65.000 toneladas por ano, sendo o pré-tratamento do LCB efetuado através de uma explosão de vapor para separar a hemicelulose da celulose (ETIP Bioenergy, 2021; Bioflex, 2021).



**Figura 15:** *Bioflex*, biorrefinaria de Bioetanol de 2ª Geração, São Miguel dos Campos, Alagoas, Brasil (*Bioflex*, 2021).

A *Longlive Bio-technology Co. Ltdcommercial demo*, em Shandong, na China, é um complexo industrial que utiliza espigas de milho, como matéria-prima para produzir Bioetanol. Esta biorrefinaria, representada na figura 16, é capaz de produzir 60.000 toneladas de Bioetanol 2G por ano.



**Figura 16:** *Longlive Bio-technology Co. Ltdcommercial demo*, biorrefinaria de Bioetanol de 2ª Geração, Shandong, China (*Longlive*, 2021).

Já a *Enerkem Alberta Biofuels LP Canada (AB)*, recorre a resíduos sólidos municipais, como matéria-prima para o mesmo efeito (*ETIP Bioenergy*, 2021; *Jansen et al.*, 2017), podendo ser observada na figura 17. Localizada em Edmonton, no Canadá, esta biorrefinaria tem capacidade para produzir 38 milhões de litros de Bioetanol por ano, utilizando cerca de 100 mil toneladas de resíduos (*Enerkem Alberta Biofuels*, 2021).



**Figura 17:** *Enerkem Alberta Biofuels LP* Canada, biorrefinaria de Bioetanol de 2ª Geração, Edmonton, Canadá (*Enerkem Alberta Biofuels, 2021*).

A unidade industrial de demonstração de *PRAJ*, na Índia, apresentada na figura 18, foi criada em 2017 e produz cerca de 1 milhão de litros de Bioetanol por ano (*Gírio, 2021*) através de palha de arroz, de palha de trigo, de resíduos de milho, de resíduos de cana-de-açúcar e de caule de algodão (*PRAJ, 2021*).



**Figura 18:** unidade industrial de demonstração de produção de Bioetanol de 2ª Geração, PRAJ, Índia (PRAJ, 2021).

A *Abengoa Bioenergy Corporation*, ilustrada na figura 19, é a maior produtora de Bioetanol da Europa e a quinta nos EUA. O pré-tratamento de explosão a vapor foi utilizado na primeira biorrefinaria comercial de Bioetanol lenhocelulósico da Abengoa construída em Hugoton, KS, EUA (Bacovsky *et al.*, 2013).



**Figura 19:** *Abengoa Bioenergy Corporation*, biorrefinaria de Bioetanol de 2ª Geração, Hugoton, KS, EUA (Abengoa Bioenergy, 2021).

## 4.2. A Situação do Bioetanol 2G em Portugal

### 4.2.1 Tecnologias de Produção

Em Portugal, no setor dos biocombustíveis, existem já várias empresas dedicadas à produção do biodiesel FAME (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos), sobretudo a partir de óleos usados de cozinha (UCO), promovendo-se igualmente, desta forma, um modelo de negócio circular. No entanto, no que respeita ao Bioetanol, a sua incorporação na gasolina tem vindo a ser assegurada essencialmente através de recurso a Bioetanol importado, já que a sua produção, em território nacional, à escala industrial ainda é praticamente inexistente (*Portugal-DGEG, 2021*). Porém, dadas as potencialidades do Bioetanol como negócio de futuro, começam a surgir empresas dedicadas à sua produção (*Saini et al., 2020*). Acresce que, em Portugal, os resíduos se encontram disponíveis a baixo custo, sendo habitualmente utilizados para a alimentação animal ou para serem dispersos pelo campo (*BIC, 2018*).

Na linha das tendências das grandes biorrefinarias da Europa, cuja tecnologia de pré-tratamento de LCB de eleição é a explosão de vapor, o Laboratório Nacional de Energia e Geologia, em parceria com a STEX, desenvolveu, nas suas instalações (*Portugal, LNEG, 2017*), um projeto de uma biorrefinaria de Bioetanol 2G, à escala piloto, a qual combina uma tecnologia de explosão de vapor catalisada por ácido com uma de duas estratégias de fermentação: ou com uma configuração SSCF efetuada por leveduras recombinantes, ou com uma configuração SHCF efetuada por leveduras selvagens (leveduras não modificadas por via de técnicas de Engenharia Genética). Em ambas as opções tecnológicas, efetuou-se uma hidrólise enzimática *in situ*, seguida de uma separação sólido-líquido para remover a lenhina, tendo em vista a recuperação desta, para posterior valorização económica (*Gírio, 2021*).

Segundo *Gírio, (2021)*, a configuração SSCF permite alcançar maiores valores de rendimento em Bioetanol, uma vez que as leveduras recombinantes possuem a capacidade de fermentar simultaneamente pentoses e hexoses no mesmo reator. Na configuração SHCF, pelo contrário, tal situação não é possível, já que a fermentação das pentoses e das hexoses decorre em fermentadores separados, mas, em contrapartida, as leveduras selvagens apresentam custos mais baixos em comparação com os custos das leveduras recombinantes, razão pela qual a SHCF constitui uma estratégia de fermentação economicamente mais viável. Não obstante, na SHCF, para facilitar a fermentação das leveduras selvagens, procede-se a adição de melaços de 1ª geração ao fermentador, ou seja, são adicionados ao processo açúcares provenientes do tratamento de matérias-primas alimentares, ainda que não concretamente divulgadas por esta fonte (*Gírio, 2021*).

Analisou-se ainda a possibilidade de se implementar esta planta à escala fabril, tendo-se efetuado, para tal, uma avaliação económica do processo. Concluiu-se que, se se utilizasse uma quantidade de resíduo situada entre as 30 000 e as 100 000 toneladas, o projeto apresentaria um saldo negativo, e que, para tornar o processo sustentável, seria necessário que a biorrefinaria operasse com uma quantidade mínima de biomassa compreendida entre as 100 000 e as 150 000 toneladas por ano. De acordo com *Gírio, (2021)*, estes resultados poderão ser justificados pelo facto de ser necessário 3 kg de biomassa lenhocelulósica, para se poder produzir 1 kg de Bioetanol. Assim, este estudo económico-financeiro demonstrou que não basta o resíduo permitir obter elevados rendimentos em Bioetanol, sendo também necessário que o mesmo seja gerado e se encontre disponível em quantidades consideráveis (*Gírio, 2021*).

#### **4.2.2 A Incorporação de biocombustíveis**

Segundo a Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas (Apetro), a incorporação dos biocombustíveis irá aumentar o preço da gasolina e do gasóleo, não só porque o processo de produção dos combustíveis verdes é ainda mais oneroso do que o da exploração e da refinação do petróleo, mas também porque existe a obrigatoriedade de aumentar a sua incorporação de 7% para 10% (*Apetro,2021*).

Portugal chegou a ter uma incorporação mínima de 7,5% em 2018, mas já em 2019 a inclusão de biocombustíveis caiu para 7%. As petrolíferas podem incorporar diretamente os biocombustíveis nos seus produtos refinados ou adquirir títulos de biocombustível a produtores que os tenham em excesso, para cumprir os limites mínimos (*Apetro,2021*).

A *Apetro* estima que o impacto do reforço dos biocombustíveis chegue a 1,5 cêntimos por litro no gasóleo e 2 cêntimos na gasolina, já incluindo a aplicação de IVA sobre este encargo adicional (*Apetro,2021*).

Ainda segundo dados recolhidos da mesma fonte, considerando o preço médio de venda ao público da gasolina 95 (1,498 euros por litro no final de 2019) 28% correspondem ao custo da gasolina pela cotação internacional (42,4 cêntimos por litro), 2% correspondem ao custo da incorporação do biocombustível (2,7 cêntimos), 8% dizem respeito a custos logísticos de armazenagem, de distribuição e de comercialização (12,5 cêntimos) e os restantes 62% dizem respeito a impostos, como o ISP e o IVA (92,3 cêntimos por litro). Para o gasóleo (a 1,394 euros por litro), a cotação do refinado pesa 34% (47,2 cêntimos), o biocombustível pesa 2% (2,6 cêntimos), a logística 11% (14,9 cêntimos) e os impostos 54% (74,6 cêntimos) (*Apetro,2021*).

## **4.3 Enquadramento Legal**

### **4.3.1 Legislação na União Europeia**

Segundo a Direção Geral de Energia e Geologia, entre 1997 e 2007, a dependência energética dos então 27 Estados membros da União Europeia continuou a crescer, atingindo os 53,1% em 2007. No mesmo período, o consumo final de energia aumentou 5%, sendo, em 2007, o setor dos transportes responsável por aproximadamente 32% desse consumo. Os transportes rodoviários são responsáveis por mais de 80% da energia consumida neste setor e na UE o sector dos transportes é responsável por cerca de 19% das emissões totais de gases com efeito de estufa.

Em 7 de Dezembro de 2005 foi adotado o Plano de Ação para a Biomassa, o qual integra a estratégia da UE para os biocombustíveis, visando o aumento do desenvolvimento e da utilização destes. Esta estratégia constitui um meio de reduzir a dependência da União Europeia das importações de petróleo e do gás natural e, para tal, pretende promover os biocombustíveis nos países da UE e nos países em desenvolvimento (PED), bem como preparar a sua utilização em grande escala e melhorar a sua rentabilidade, otimizando o cultivo de matérias-primas energéticas, promovendo a investigação de biocombustíveis de 2ª geração, e apoiando a penetração no mercado pelo reforço de projetos de demonstração e pela eliminação de barreiras não técnicas. A estratégia visa, ainda, a investigação de possibilidades de produção de matérias-primas e de biocombustíveis nos PED e procura definir qual o papel que a União Europeia poderá exercer para apoiar o desenvolvimento da produção sustentável de biocombustíveis.

A Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de maio de 2003 procurou promover a utilização dos biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis nos transportes rodoviários dos Estados Membros e veio fixar objetivos indicativos no que respeita à incorporação de biocombustíveis nos combustíveis derivados de petróleo (gasolina e gasóleo) comercializados na UE: substituição 2%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes até 31 de dezembro de 2005 e, a substituição de 5,75%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes até 31 de dezembro de 2010. Procurou promover a utilização dos biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis nos transportes rodoviários dos Estados Membros, fixando objetivos indicativos relativamente à incorporação de biocombustíveis no volume total de combustíveis derivados de petróleo (gasolina e gasóleo) comercializados na União Europeia mediante a substituição 2%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes até 31 de dezembro de 2005 e a substituição de 5,75%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes até 31 de dezembro de 2010.

Segundo a Comissão Europeia, em 2007, a utilização de biocombustíveis nos transportes rodoviários foi de 2,6 % (8,1 Mtep). O biodiesel representou 75 % (6,1 Mtep) dos combustíveis renováveis nos transportes, 26 % do qual foi importado. O Bioetanol representou 15 % (1,24 Mtep). Os restantes 10 % foram constituídos por óleos vegetais puros – COM (2009) 192 final.

A União Europeia estima que o consumo de biocombustíveis no sector dos transportes rodoviários, em 2009, foi de, aproximadamente 12,1 Mtep, representando uma incorporação de 4% relativamente aos combustíveis consumidos neste sector e um aumento de 1,9 Mtep em relação ao consumo de 2008. Estima ainda, que o consumo de biodiesel, em 2009, ultrapassou os 9,6 Mtep, enquanto para bioetanol foi de cerca de 2,3 Mtep, tendo-se registado um aumento dos consumos para ambos os casos comparativamente com os anos anteriores.

Com a publicação da Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, foi estabelecido uma nova meta obrigatória, para todos os Estados-Membros: 10%, em teor energético, de energias renováveis no sector dos transportes. Este objectivo pode ser alcançado a partir do conjunto das fontes renováveis como biocombustíveis, eletricidade renovável ou hidrogénio produzido a partir de energia renováveis. Esta Diretiva veio reforçar o compromisso na promoção de energia proveniente de fontes renováveis para além de 2010, inclusive no setor transportes.

Esta Diretiva de 2009 estabeleceu um quadro comum para a promoção de energia proveniente das fontes renováveis, fixando objetivos nacionais obrigatórios para a quota global de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia e uma meta obrigatória de 10%, em teor energético, de energias renováveis no sector dos transportes para todos os Estados-Membros.

O Conselho Europeu de Junho de 2008 reforçou a necessidade de estabelecer critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis e promover o desenvolvimento de uma “segunda geração” de biocombustíveis, salientando ainda importância de avaliar os eventuais impactos da sua produção nos produtos agroalimentares e de tomar as medidas adequadas para colmatar eventuais lacunas.

Com o objetivo de assegurar um crescimento sustentável dos biocombustíveis, a Diretiva de 2009 veio ainda definir um conjunto de critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis que visam a redução das emissões de gases de efeito de estufa e uma produção de biocombustíveis sem impacto negativo na biodiversidade e uso do solo. Esta Diretiva define ainda conjunto de critérios



de sustentabilidade para os biocombustíveis (também aplicáveis aos biolíquidos em geral), de cumprimento obrigatório, que visam a redução das emissões de gases de efeito de estufa (GEE) e uma produção de biocombustíveis sem impacto negativo na biodiversidade e uso da terra.

O progressivo aumento da procura, a nível mundial, de matérias-primas agrícolas para a produção de biocombustíveis, introduziu a preocupação de que uma parte dessa procura viesse a ser satisfeita com uma utilização descontrolada de terrenos de aptidão agrícola, tradicionalmente destinados à produção de bens alimentares para o consumo humano ou animal, e que essa procura suplementar pudesse conduzir, mesmo indiretamente, a alterações na utilização dos solos, suscetível de diminuir ou anular o benefício da redução de emissões de gases com efeito de estufa associado à utilização de biocombustíveis.

Nesta linha, foi publicada a Diretiva (UE) 2015/1513, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 9 de setembro de 2015, que procedeu à alteração da Diretiva 98/70/CE, relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores a diesel e da Diretiva 2009/28/CE, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que veio introduzir disposições que visam limitar a utilização de biocombustíveis convencionais, produzidos a partir de cereais e de outras culturas ricas em amido, de culturas açucareiras e oleaginosas e de culturas feitas como culturas principais essencialmente para fins energéticos em terrenos agrícolas, e, ao mesmo tempo, promover o desenvolvimento e produção de biocombustíveis avançados, produzidos a partir de matérias-primas alternativas, como, por exemplo, alguns tipos de resíduos, materiais lenhocelulósicos ou algas (*Portugal-DGEG, 2021*).

Na sequência do Acordo Climático de Paris de 2015, a União Europeia pretende atingir uma redução de 40% das emissões de gases com efeito estufa até 2030. Em 2016, a Comissão Europeia propôs um “Pacote Energia Limpa para todos os Europeus” focalizado em 5 dimensões: a segurança energética, o mercado interno de energia, a eficiência energética, a descarbonização da economia e a pesquisa, inovação e competitividade.

Neste contexto de um novo quadro da política europeia para a energia e o clima, em 21 de dezembro de 2018, foi publicada a Diretiva (EU) 2018/2001 do Parlamento Europeu e do Conselho de 11 de dezembro de 2018, que veio reformular a Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril de 2009, relativa à promoção de utilização de energias proveniente de fontes renováveis. Esta Diretiva entrou em vigor em 01 de janeiro de 2021.

A União Europeia, no âmbito da promoção das energias renováveis e da redução de emissão de gases com efeito de estufa (GEE), até 2030, fixou uma meta vinculativa de pelo menos 32% de

energia renovável. Relativamente aos biocombustíveis, a quota de energia renovável no consumo final do sector dos transportes em 2030 dever ser de, pelo menos 14%.

A contribuição dos biocombustíveis avançados (aqueles que são produzidos partir de matérias-primas do Anexo IX, parte A) é vinculativa e deve ser incrementada gradualmente, por forma a que seja assegurado o mínimo de 0.2% em 2022, de 1% em 2025 e de 3,5% em 2030 (*Portugal, Entidade Nacional Para o Setor Energético, 2021*).

A COP26 - Cimeira do Clima 2021, promovida pela ONU, realizada entre 31 de outubro e 12 de novembro, trouxe como uma das principais novidades a procura de acordo quanto à extinção do uso de carvão e fim dos subsídios a combustíveis fósseis.

**Tabela 1:** Principais Diretivas da União Europeia em matéria de Biocombustíveis.

<b>Diretiva</b>	<b>Descrição</b>	<b>Metas</b>
<b>2003/30/CE</b>	Promoção da utilização dos Biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis nos transportes rodoviários.	<b>2005:</b> Substituição de 2%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes (meta indicativa).  <b>2010:</b> Substituição de 5,75%, em teor energético, de todo o gasóleo e gasolina utilizados nos transportes (meta indicativa).
<b>2009/28/CE</b>	Promoção da utilização de fontes renováveis de energia, inclusive no setor dos transportes e definição de critérios de sustentabilidade para biocombustíveis e biolíquidos.	<b>2020:</b> 10%, em teor energético, na utilização de energia de fontes renováveis no consumo final bruto de energia no setor dos transportes.
<b>(EU) 2015/1513</b>	Altera a Diretiva 2009/28/CE e a Diretiva 98/70/CE.	<b>2020:</b> Limitar a 7% de contribuição para os biocombustíveis produzidos a partir de culturas agrícolas da cadeia da alimentação humana e animal e de plantações energéticas que utilizam terras agrícolas; estabelecer uma meta indicativa de 0,5 pontos percentuais, em teor energético, de biocombustíveis produzidos a partir de matérias-primas e outros combustíveis enumerados na Parte A do anexo IX da diretiva 2009/28/CE, relativa à quota de energia proveniente de fontes renováveis nos transportes.
<b>(EU) 2018/2001</b>	Reformula a Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril de 2009, relativa à promoção de utilização de energias proveniente de fontes renováveis.	Patamares mínimos vinculativos para incrementar gradualmente os biocombustíveis avançados: <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,2% em 2022</li> <li>• 1% em 2025</li> <li>• 3,5% em 2030</li> </ul>

### 4.3.2 O Quadro Legislativo em Portugal

Relativamente à legislação publicada em Portugal versando esta matéria, é de destacar os seguintes diplomas legais mais relevantes:

- **Decreto-Lei n.º 8/2021, Diário da República n.º 13/2021, Série I de 2021-01-20**  
Procede à atualização das metas de incorporação de biocombustíveis de 11% em teor energético relativa à quantidade de combustíveis rodoviários introduzidos no consumo em território nacional para 2021. Define ainda uma submeta de 0,5% para os biocombustíveis avançados.
- **Decreto-Lei n.º 60/2020, Diário da República n.º 159/2020, Série I de 2020-08-17**  
Estabelece o mecanismo de emissão de garantias de origem para gases de baixo teor de carbono e para gases de origem renovável, atualizando as metas de energia de fontes renováveis.
- **Portaria n.º 74/2019, Diário da República n.º 48/2019, Série I de 2019-03-08.**  
Estabelece os procedimentos para o reconhecimento como pequeno produtor dedicado de biocombustível (PPD) e atribuição da quantidade de biocombustíveis beneficiária de isenção de imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) e respetivo valor, em concretização do n.º 4 do artigo 90.º do Código dos Impostos Especiais de Consumo (CIEC), na sua redação atual.
- **Despacho n.º 2011/2018, Diário da República n.º 40/2018, Série II de 2018-02-26.**  
Determina a criação e composição de um Grupo de Trabalho, denominado «Grupo de Trabalho para a identificação de possíveis irregularidades na entrada de combustíveis no território nacional».
- **Resolução do Conselho de Ministros n.º 88/2017, Diário da República n.º 121/2017, Série I de 2017-06-26**  
Aprova o Quadro de Ação Nacional para o desenvolvimento do mercado de combustíveis alternativos no setor dos transportes.

- **Declaração de Retificação n.º 250/2017, Diário da República n.º 80/2017, Série II de 2017-04-24**

Por ter sido publicado com inexatidão no Diário da República, 2.ª série, n.º 50, de 10 de março de 2017, o Regulamento n.º 122/2017, retifica o mesmo através desta declaração de retificação.

- **Regulamento n.º 122/2017, Diário da República, n.º 50, Série II de 2017-03-10**

A publicação do Decreto-Lei n.º 69/2016, de 3 de novembro, que procede à segunda alteração do Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, estabelece a obrigatoriedade de registo de todos os produtores de biocombustíveis junto da ENMC - Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis E. P. E. (ENMC). Este registo visa assegurar o cumprimento das metas de sustentabilidade a que Portugal se encontra vinculado, garantindo igualdade de tratamento aos produtores de biocombustíveis, sejam eles nacionais ou registados num outro Estado Membro da União Europeia, ou até mesmo num país terceiro.

- **Decreto-Lei n.º 69/2016, Diário da República n.º 211, Série I de 2016-11-03**

Procede à segunda alteração ao Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 6/2012, de 17 de janeiro, que estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e de biolíquidos, independentemente da sua origem, bem como os mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes terrestres e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos de 2011 a 2020, transpondo os artigos 17.º a 19.º e os anexos III e V da Diretiva n.º 2009/28/CE, do Conselho e do Parlamento Europeu, de 23 de abril, e o n.º 6 do artigo 1.º e o anexo IV da Diretiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril.

- **Decreto-Lei n.º 39/2013, Diário da República n.º 54, Série I de 2013-03-18**

Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 141/2010, de 31 de dezembro, que estabelece as metas nacionais de utilização de energia renovável no consumo final e transpõe a Diretiva n.º 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril.

- **Decreto-Lei n.º 224/2012, Diário da República n.º 200, Série I de 2012-10-16**

Procede à prorrogação do período de suspensão da vigência do n.º 1 do artigo 15.º do Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, relativamente ao cumprimento dos critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e Biolíquidos.

- **Decreto-Lei n.º 6/2012, Diário da República n.º 12, Série I de 2012-01-17**

Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro, que transpõe parcialmente para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, e a Diretiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, de 2009, e estabelece os critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e de biolíquidos, os mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes terrestres, e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos de 2011 a 2020, procedendo, igualmente, à suspensão temporária da vigência do n.º 1 do artigo 15.º do mesmo diploma.
- **Portaria n.º 8/2012, Diário da República n.º 3, Série I de 2012-01-04**

Aprova o regulamento de funcionamento da Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade (ECS).
- **Portaria n.º 301/2011, Diário da República n.º 231, Série I de 2011-12-02**

Fixa o valor da compensação por cada título de biocombustíveis (TdB) em falta, prevista no Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro.
- **Portaria n.º 41/2011, Diário da República n.º 13/2011, Série I de 2011-01-19**

Estabelece o preço máximo de venda de biodiesel pelos produtores de biocombustíveis às entidades obrigadas a efetuar a sua incorporação no gasóleo rodoviário.
- **Decreto-Lei n.º 142/2010, Diário da República n.º 253, Série I de 2010-12-31**

Altera as normas de especificação técnica para a composição da gasolina e do gasóleo rodoviário, introduz um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de gases com efeito de estufa, transpõe parcialmente para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril, procede à segunda alteração ao Decreto-Lei n.º 281/2000, de 10 de novembro, e à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 89/2008, de 30 de maio.
- **Decreto-Lei n.º 141/2010, Diário da República n.º 253, Série I de 2010-12-31**

No âmbito da Estratégia Nacional da Energia 2020, define as metas nacionais de energia renovável no consumo de energia final e transpõe parcialmente a Diretiva n.º 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril.

- **Decreto-Lei n.º 117/2010, Diário da República n.º 207, Série I de 2010-10-25**  
 Estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020, transpondo os artigos 17.º a 19.º e os anexos III e V da Diretiva n.º 2009/28/CE, do Conselho e do Parlamento Europeu, de 23 de abril, e o n.º 6 do artigo 1.º e o anexo IV da Diretiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril.
- **Portaria n.º 69/2010, Diário da República n.º 24, Série I de 2010-02-04**  
 Proceda à primeira alteração à Portaria n.º 353-E/2009, de 3 de abril, que estabelece os limites máximos de preço e de volume de venda de biocombustíveis, a partir dos quais se constituem exceções à obrigatoriedade de incorporação e de venda às entidades que introduzam gasóleo rodoviário no consumo.
- **Aviso n.º 13453/2009, Diário da República n.º 146, Série II de 2009-07-30**  
 Determina a obrigação de incorporação de 6 % de FAME no gasóleo rodoviário.
- **Portaria n.º 353-E/2009, Diário da República n.º 66, 2.º Suplemento, Série I de 2009-04-03**  
 Estabelece os limites máximos de preço e de volume de venda de biocombustíveis, a partir dos quais se constituem exceções à obrigatoriedade de incorporação e de venda às entidades que introduzam gasóleo rodoviário no consumo.
- **Decreto-Lei n.º 49/2009, Diário da República n.º 40, Série I de 2009-02-26**  
 Estabelece mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes rodoviários.
- **Portaria n.º 134/2009, Diário da República n.º 22, Série I de 2009-02-02**  
 Fixa o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) para o biocombustível substituto do gasóleo.
- **Portaria n.º 13/2009, Diário da República n.º 8, Série I de 2009-01-13**  
 Fixa o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) para o biocombustível substituto do gasóleo e revoga a Portaria n.º 3-A/2007, de 2 de janeiro.

- **Decreto-Lei n.º 206/2008, Diário da República n.º 206, Série I de 2008-10-23**

Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de março, que transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de maio de 2003, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes.
- **Despacho n.º 22061/2008, Diário da República n.º 164, Série II de 2008-08-26**

Define o modelo de inscrição a afixar nos equipamentos dos postos de distribuição de combustíveis que disponibilizem misturas de biocombustíveis com derivados de petróleo.
- **Declaração de Retificação n.º 35-A/2008, Diário da República n.º 123, 3.º Suplemento, Série I de 2008-06-27**

Retifica o Decreto-Lei n.º 89/2008 de 30 de Maio, do Ministério da Economia e da Inovação, que estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis ao propano, butano, GPL auto, gasolinas, petróleos, gasóleos rodoviários, gasóleo colorido e marcado, gasóleo de aquecimento e fuelóleos, definindo as regras para o 2 controlo de qualidade dos carburantes rodoviários e as condições para a comercialização de misturas de biocombustíveis com gasolina e gasóleo em percentagens superiores a 5 %. Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de março, e revoga os Decretos-Leis n.ºs 235/2004, de 16 de dezembro, e 186/99, de 31 de maio, publicado no Diário da República, 1.ª série, n.º 104, de 30 de maio de 2008.
- **Decreto-Lei n.º 89/2008, Diário da República n.º 104, Série I de 2008-05-30**

Estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis ao propano, butano, GPL auto, gasolinas, petróleos, gasóleos rodoviários, gasóleo colorido e marcado, gasóleo de aquecimento e fuelóleos, definindo as regras para o controlo de qualidade dos carburantes rodoviários e as condições para a comercialização de misturas de biocombustíveis com gasolina e gasóleo em percentagens superiores a 5 %. Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de março, e revoga os Decretos-Leis n.ºs 235/2004, de 16 de dezembro, e 186/99, de 31 de maio.
- **Resolução do Conselho de Ministros n.º 21/2008, Diário da República n.º 25, Série I de 2008-02-05**

Aprova a estratégia para o cumprimento das metas nacionais de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis.

- **Portaria n.º 1554-A/2007, Diário da República n.º 236, Suplemento, Série I de 2007-12-07**

Fixa as regras para atribuição de quotas de isenção do imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos (ISP). Revoga a Portaria n.º 1391-A/2006 de 12 de dezembro.
- **Portaria n.º 3-A/2007, Diário da República n.º 1, Suplemento, Série I de 2007-01-02**

Regulamenta o n.º 4 do artigo 71.º-A aditado ao Código dos Impostos Especiais de Consumo (CIEC) pelo Decreto-Lei n.º 66/2006 de 22 de março, fixando o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos para os biocombustíveis, e regula o processo de reconhecimento da isenção para operadores económicos de maior dimensão e pequenos produtores dedicados.
- **Decreto-Lei n.º 66/2006, Diário da República n.º 58, Série I-A de 2006-03-22**

Altera o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99 de 22 de dezembro, consagrando isenção parcial e total do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes.
- **Decreto-Lei n.º 62/2006, Diário da República n.º 57, Série I-A de 2006-03-21**

Transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2003/30/CE e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos compromissos nacionais em matéria de alterações climáticas. Regulamenta a produção e comercialização dos biocombustíveis e estabelece condições favoráveis para pequenos produtores dedicados (reciclagem de óleos alimentares usados).



# 5

## Capítulo 5

### **SELEÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA E DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO COM RECURSO A METODOLOGIAS MULTICRITÉRIO**

Tendo em vista a seleção do melhor processo de produção de Bioetanol 2G a implementar em território português, utilizou-se uma metodologia multicritério de apoio à decisão (MMAD) que, numa primeira etapa, permitiu selecionar os resíduos florestais e agrícolas com maior potencial para a produção industrial de Bioetanol 2G e, numa segunda etapa, pretendeu determinar as melhores abordagens tecnológicas aplicáveis aos resíduos previamente selecionados.

De referir que os resíduos e respetivas tecnologias de processamento e de fermentação, objeto de estudo e análise segundo uma multiplicidade de critérios de avaliação, são os constantes dos artigos científicos que sustentaram a revisão bibliográfica apresentada no capítulo 3 da presente dissertação.

Como requisito prévio, procedeu-se à seleção da abordagem multicritério a utilizar no estudo de seleção dos resíduos florestais e agrícolas, seguido da análise das tecnologias, de forma a eleger o melhor processo de produção, tendo presente a disponibilidade e a distribuição geográfica dos resíduos em Portugal, o rendimento máximo possível de obter para cada um dos resíduos, com recurso às tecnologias de produção mais céleres, flexíveis, maduras, eficientes e sustentáveis relatadas pela recente literatura.

## 5.1 Tipos de Abordagens Multicritério e de Apoio à Decisão

As metodologias multicritério de apoio à decisão (MCDA) cobrem uma ampla gama de metodologias e técnicas distintas (Figueira et al., 2005). A escolha de um método específico encontra-se muito dependente do contexto de decisão. Entre alguns dos mais conhecidos métodos encontram-se, por exemplo, o método AHP (*Analytic Hierarchy Process*) e o método ANP (*Analytic Network Process*), desenvolvidos por Saaty, (1987), ou métodos de *outranking*, como, por exemplo, o método ELECTRE (*Elimination Et Choix Traduisant la Réalité - Elimination and Choice Expressing Reality*) (Roy, 1968; Vincke, 1989), ou o método PROMETHEE (*Preference Ranking Organizations Method for Enrichment Evaluations*) (Brans, 1982), entre outros. Também a Teoria da utilidade multi-atributo, MAUT (*Multi-attribute utility theory*), com o desenvolvimento de funções de utilidade e constantes de escala agregadas num único critério de síntese (Keeney & Raiffa, 1993), ou MAVT, onde a teoria do valor de multiatributo é a opção apropriada como MACBETH (*Measuring Attractiveness by a Categorical-Based Evaluation Technique*) permitem medir as diferenças de atratividade entre duas opções, tendo em conta uma multiplicidade de critérios (Bana e Costa & Vansnick, 1994; Bana e Costa et al., 2011). A utilização de um método multicritério de apoio à decisão, como o MACBETH permite a avaliação de diversas alternativas através da definição prévia de diferentes pontos de vista fundamentais. Estes pontos de vista fundamentais traduzem-se nos critérios através dos quais se avaliam as alternativas existentes. Os critérios são representações das preferências do utilizador para refletir não apenas a ordem de atratividade das opções em estudo para quem tem o poder de decisão, mas também as diferenças de atratividade das opções umas em relação às outras. Na tabela 2 encontram-se apresentadas algumas das abordagens de avaliação multicritério que têm sido utilizadas, nos últimos anos, para estruturar, analisar e solucionar as mais diversas problemáticas relativas aos resíduos de biomassa e a biocombustíveis, bem como outras temáticas referentes às investigações desenvolvidas em matéria de energias renováveis.

**Tabela 2: Métodos Multicritério de Apoio à Decisão utilizados em contexto de energia renováveis.**

<b>Método Multicritério</b>	<b>Referências</b>
<i>Elimination Et Choix Traduisant la Réalité – Elimination and Choice Expressing Reality (ELECTRE)</i>	<i>Roy (1968); Vincke (1989)</i>
<i>Preference Ranking Organizations Method for Enrichment Evaluations Techniques (PROMETHEE)</i>	<i>Brans (1982)</i>
<i>Multiattribute Utility Theory (MAUT)</i>	<i>Keeney &amp; Raiffa (1976)</i>
<i>Simple Multi Attribute Rating Technique (SMART)</i>	<i>Edwards (1977)</i>
<i>Analytic Hierarchy Process (AHP)</i>	<i>Saaty (1987)</i>
<i>Analytic Network Processes (ANP)</i>	<i>Saaty (1987)</i>
<i>Measuring Attractiveness by a Categorical Based Evaluation Technique (MACBETH)</i>	<i>Bana e Costa &amp; Vansnick (1994); Bana e Costa et al., (2011)</i>

*Firouzia et al., (2021)* aplicaram em conjunto os métodos de avaliação multicritério TOPSIS (*Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution*), ARAS (*Additive Ratio Assessment*) e WASPAS (*Weighted Aggregates Sum Product Assessment*) para selecionar os melhores resíduos de biomassa para a produção de biocombustíveis (*Firouzia et al., 2021*).

*Akbarian-Saravi et al., (2020)* avaliaram o impacto de distintas políticas de implementação e de expansão de uma cadeia de fornecimento de Bioetanol através da aplicação da ferramenta multicritério de apoio à decisão DST. A ferramenta utilizada consistiu numa abordagem híbrida baseada no método BWM (*Best-Worst Method*) e no método TH (*Torabi-Hassini*), cujo objetivo foi projetar e otimizar uma cadeia de fornecimento de Bioetanol eficiente e sustentável de segunda geração, tendo em consideração fatores económicos, ambientais e sociais (*Akbarian-Saravi et al., 2020*).

*Debbarma et al., (2017)* aplicaram os métodos AHP, VIKOR e PROMETHEE (II) para determinar qual a combinação mais adequada de combustíveis verdes, quer do ponto de vista de emissões de NO<sub>x</sub>, quer do ponto de vista do seu potencial de comercialização de entre dez alternativas possíveis (*Debbarma et al., 2017*).

*Büyükköçkan & Güleriyüz, (2016)* aplicaram a técnica DEMATEL (*Decision Making Trial and Evaluation Laboratory Model*) e o método ANP para selecionar o recurso de energia renovável

mais atrativo para um potencial investidor, tendo em linha de conta fatores tecnológicos, económicos, políticos e sociais (*Büyükoçkan & Gülleryüz, 2016*).

*Comaniță et al., (2015)* utilizaram o método ELECTRE para analisar e selecionar as opções de bioplásticos mais promissoras para a produção de embalagens, tendo em consideração aspetos sociais, económicos e ambientais (*Comaniță et al., 2015*).

O MACBETH provou ser um excelente método interativo para lidar com problemas onde julgamentos semânticos sobre as diferenças na atratividade de vários estímulos ajudarão a quantificar sua atratividade relativa (*Bana e Costa et al., 1999, 2002*). *Ferreira et al., (2017)* apresentam uma revisão da literatura sobre MACBETH dos últimos 20 anos apontando a utilidade do método com aplicações em contextos de tomada de decisão públicos e privados.

No presente estudo, o método MACBETH foi a abordagem de análise e de decisão multicritério utilizada, para construir um modelo de avaliação e, posteriormente, comparar, de acordo com a *performance* em cada um dos critérios de avaliação selecionados, as diferentes opções em estudo.

Os principais motivos que levaram a escolher o método MACBETH encontram-se relacionados com os fundamentos teóricos e com a versatilidade do método. Adicionalmente, a simplicidade do método foi um ponto crucial, pois requer apenas julgamentos qualitativos sobre as diferenças de atratividade entre dois elementos de cada vez, para gerar pontuações numéricas para as alternativas em cada critério e para ponderar os critérios. A abordagem MACBETH permite aos investigadores construir facilmente uma escala de intervalo de preferências num conjunto de alternativas sem forçar os avaliadores a produzir representações numéricas diretas de suas preferências e este foi considerado um forte motivo para escolher o método acima mencionado para avaliar recursos de biomassa.

De salientar que o método MACBETH foi utilizado para construir dois modelos de avaliação. Na construção do primeiro modelo de avaliação, as opções em estudo foram os mais diversos resíduos apontados como biomassas com potencial para a produção de Bioetanol 2G em Portugal e, numa segunda fase, passou-se à construção de um modelo multicritério de avaliação onde as opções consideradas foram os processos de produção de Bioetanol 2G que utilizam como matéria-prima os resíduos selecionados no primeiro modelo multicritério construído. No segundo modelo de avaliação construído, cada opção em análise prevê a indicação do tipo de tecnologia implementada na etapa do pré-tratamento, o tipo de hidrólise requerida, a estratégia de fermentação aplicada e o tipo de resíduo de biomassa utilizado como matéria-prima.

O MACBETH (*Medição da Atratividade através de uma Técnica de Avaliação Baseada em Categorias*) é uma abordagem interativa que quantifica a atratividade relativa de cada uma das opções em estudo, atribuindo julgamentos qualitativos à diferença de atratividade que se verifica

entre cada par de elementos, característica que o distingue dos outros métodos de avaliação multicritério e de apoio à decisão. Com efeito, este método procede à comparação de pares de níveis de desempenho para cada um dos critérios e, de igual modo, procede à comparação de pares de critérios, atribuindo a cada dois elementos uma das sete categorias qualitativas utilizadas para classificar a diferença de atratividade: nenhuma diferença, diferença muito fraca, diferença fraca, diferença moderada, diferença forte, diferença muito forte e diferença extrema. Estas categorias designam-se de categorias semânticas MACBETH. O software M-MACBETH implementa a abordagem MACBETH e serve-se de algumas técnicas de programação matemática, para testar as consistências e apresentar, de imediato, as recomendações possíveis para superar as inconsistências que possam eventualmente surgir com o decorrer dos julgamentos qualitativos, outro aspeto que o diferencia das outras abordagens multicritério e de apoio à decisão.

Uma vez definidos os diferentes critérios de avaliação, estabelecido um intervalo de escala para cada um destes (níveis de *performance*) e efetuado os julgamentos de valor entre cada par de níveis de *performance*, o MACBETH deriva os valores parciais das *performances* de cada opção nos seus diversos critérios, gerando pontuações para as diversas opções a fim de se eleger a opção mais promissora, segundo o objetivo do estudo em questão. Para se determinar o peso dos critérios efetuam-se julgamentos de valor sobre cada par de critérios, utilizando o procedimento de ponderação MACBETH.

O *software* M-MACBETH, ao implementar o método MACBETH, fornece ferramentas que permitem utilizar, não apenas critérios quantitativos, mas também qualitativos, para efetuar avaliações complexas. O *software* oferece ainda a possibilidade de se realizarem análises de sensibilidade e de robustez interativas para a comparação global das opções.

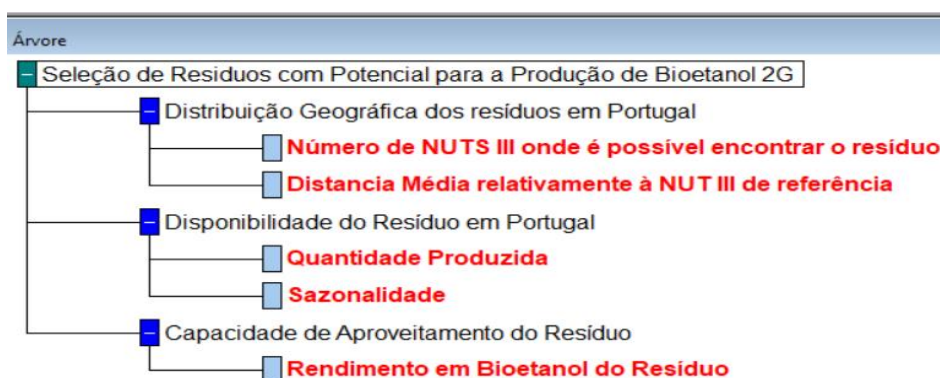
Independentemente do objetivo e da natureza do estudo envolvido, a construção de um modelo multicritério envolve sempre 3 etapas: estruturação, avaliação e análise dos resultados (*Bana e Costa & Vansnick, 1999*). Nas secções que se seguem (5.2 e 5.3), explicar-se-á em que se traduzem cada uma destas etapas, exemplificando com o caso da presente dissertação.

## **5.2 Seleção dos resíduos com base na abordagem MACBETH**

### **5.2.1 Estruturação**

A etapa da estruturação do modelo inicia-se com a definição do conjunto dos pontos de vista fundamentais (ou critérios de avaliação) que permitirão medir e avaliar a atratividade das opções

em estudo. No caso da presente dissertação, os pontos de vista fundamentais que foram considerados relevantes para avaliar o potencial dos resíduos para a produção de Bioetanol 2G numa primeira fase foram a distribuição geográfica e a disponibilidade dos resíduos em Portugal, bem como a capacidade de aproveitamento destes. De referir que, durante a identificação dos pontos de vista fundamentais, podem ser considerados vários níveis de especificação, sendo de grande utilidade representá-los numa estrutura em forma de árvore, conforme é ilustrado na figura 20.



**Figura 20:** Árvore de Valor com os critérios para a Seleção de Resíduos com Potencial para a Produção de Bioetanol 2G.

A disponibilidade dos resíduos em Portugal foi avaliada através de dois critérios de avaliação. O primeiro critério foi a quantidade produzida, a qual foi medida através do descritor quantitativo de desempenho “massa total de resíduo gerada anualmente em Portugal”, em kilotoneladas (kt). O segundo critério foi a sazonalidade, a qual foi medida através do descritor quantitativo de desempenho “disponibilidade do resíduo ao longo do ano”, em meses. Quanto maior for a massa total gerada anualmente em Portugal de um dado resíduo e quanto maior for o número de meses em que é possível obter esse mesmo resíduo, maior a sua disponibilidade e, por conseguinte, mais atrativo se torna.

A distribuição geográfica dos resíduos em Portugal foi também medida através de dois critérios de avaliação: o número de NUTS III onde o resíduo se encontra localizado e a distância média relativa até a NUT III de referência.

Note-se que, em Portugal, NUT significa *Nomenclatura das Unidades Territoriais para Fins Estatísticos*, consistindo num sistema hierárquico de divisão do território em regiões. No caso

particular das NUTS III, trata-se da divisão geográfica do país em unidades territoriais/administrativas de menor área, existindo na totalidade 25 NUTS III (*Fundação Francisco Manuel dos Santos, 2021*), conforme é possível observar na figura 21.



**Figura 21:** Representação das 25 NUTS III em Portugal (*Fundação Francisco Manuel dos Santos, 2021*).

Enquanto a dispersão de cada resíduo pelo território português foi avaliada através da determinação do número de NUTS III onde é possível obter o resíduo, a concentração de cada resíduo ao longo do território foi avaliada com base no cálculo da distância média relativamente à NUT III de referência. Para definir este último critério, considerou-se que a NUT III de referência de cada resíduo fosse aquela onde é gerada a maior quantidade de resíduo. Assim, para cada resíduo, após se saber qual a NUT III onde é produzida a maior quantidade de resíduo, determinou-se a distância, em quilómetros (km), dessa NUT a cada uma das restantes NUTS III onde existe o resíduo e calculou-se a média dessas distâncias. A fim de facilitar a determinação das diversas distâncias, cada NUT III foi representada pela sua cidade mais relevante do ponto de vista demográfico e socioeconómico, conforme resulta das tabelas 3, 4, 5 e 6.

**Tabela 3:** Cidades representativas das NUT III da Região Norte.

<b>NUTS III da Região Norte</b>	<b>Cidades representativas das NUT III</b>
<b>Alto Minho</b>	Viana do Castelo
<b>Cávado</b>	Braga
<b>Ave</b>	Guimarães
<b>Área Metropolitana do Porto</b>	Porto
<b>Alto Tâmega</b>	Chaves
<b>Tâmega e Sousa</b>	Penafiel
<b>Douro</b>	Vila Real
<b>Terras de Trás-os-Montes</b>	Bragança

**Tabela 4:** Cidades representativas das NUT III da Região Centro.

<b>NUTS III da Região Centro</b>	<b>Cidades representativas das NUT III</b>
<b>Oeste</b>	Torres-Vedras
<b>Região de Aveiro</b>	Aveiro
<b>Região de Coimbra</b>	Coimbra
<b>Região de Leiria</b>	Leiria
<b>Viseu Dão Lafões</b>	Viseu
<b>Beira Baixa</b>	Castelo-Branco
<b>Médio Tejo</b>	Tomar
<b>Beiras e Serra da Estrela</b>	Guarda

**Tabela 5:** Cidades representativas das NUT III da Área Metropolitana de Lisboa e da Região do Alentejo.

<b>NUTS III da Área Metropolitana de Lisboa e do Alentejo</b>	<b>Cidades representativas das NUT III</b>
<b>Área Metropolitana de Lisboa</b>	Lisboa
<b>Alentejo Litoral</b>	Grândola
<b>Baixo Alentejo</b>	Beja
<b>Lezíria do Tejo</b>	Santarém
<b>Alto Alentejo</b>	Portalegre
<b>Alentejo Central</b>	Évora



**Tabela 6:** Cidades representativas das NUT III do Algarve e das Regiões autónomas.

NUTS III do Algarve e das Regiões Autónomas	Cidades representativas das NUT III
Algarve	Faro
Região Autónoma dos Açores	Ponta Delgada
Região Autónoma da Madeira	Funchal

De referir que, quanto menor for a distância média, mais concentrado é o resíduo no território e, conseqüentemente, menos disperso se encontra pelo mesmo. Do mesmo modo, quanto maior for o número de NUTS III onde o resíduo se encontra presente, maior a dispersão deste pelo país.

Para medir a capacidade de aproveitamento do resíduo, foi utilizado o critério “Rendimento em Bioetanol do Resíduo”, em %. De referir que este critério corresponde ao valor máximo de rendimento em Bioetanol que cada resíduo pode apresentar, segundo a revisão bibliográfica efetuada anteriormente e que, quanto maior for o seu valor, maior a capacidade de aproveitamento do resíduo e, conseqüentemente, maior a sua atratividade.

Após a definição dos critérios de avaliação, a próxima etapa consistiu na identificação das opções, as quais, no primeiro modelo construído, foram os resíduos com potencial para a produção de Bioetanol 2G. Relativamente aos resíduos florestais, foi investigado o potencial dos resíduos de eucalipto, de pinheiro, de faia, de bambu e de *Paulownia Tomentosa*. Quanto aos resíduos agrícolas, foram estudados os resíduos de banana, de ananás, de limão, de castanha, de café, de azeite, de trigo, de milho, de cevada, de arroz, de soja e de mandioca. Adicionalmente, analisou-se ainda o potencial dos resíduos de tabaco e de cânhamo.

Em Portugal, não existe cultivo significativo de café, nem de mandioca, nem de soja, razão pela qual os resíduos destes bens alimentares foram excluídos, na medida em que o foco do presente estudo residiu apenas nos resíduos gerados no território nacional. No entanto, note-se que os resíduos de café e de soja podem atingir elevados rendimentos, respetivamente 98% (*Burniol-Figolsa et al., 2016*) e 96,2%, (*Choi et al., 2015*), pelo que, em países produtores de café e de soja, o aproveitamento destes resíduos não deve ser descartado. Os resíduos de mandioca, por outro lado, podem apresentar um rendimento até 57,2%, (*Efeovbokhan et al., 2019*), o que os torna menos interessantes para o efeito.

Assim, foram inseridas no *software* M-MACBETH e analisadas posteriormente um total de 16 opções, correspondente a 16 tipos de resíduos, juntamente com os respetivos desempenhos em cada um dos critérios de avaliação.

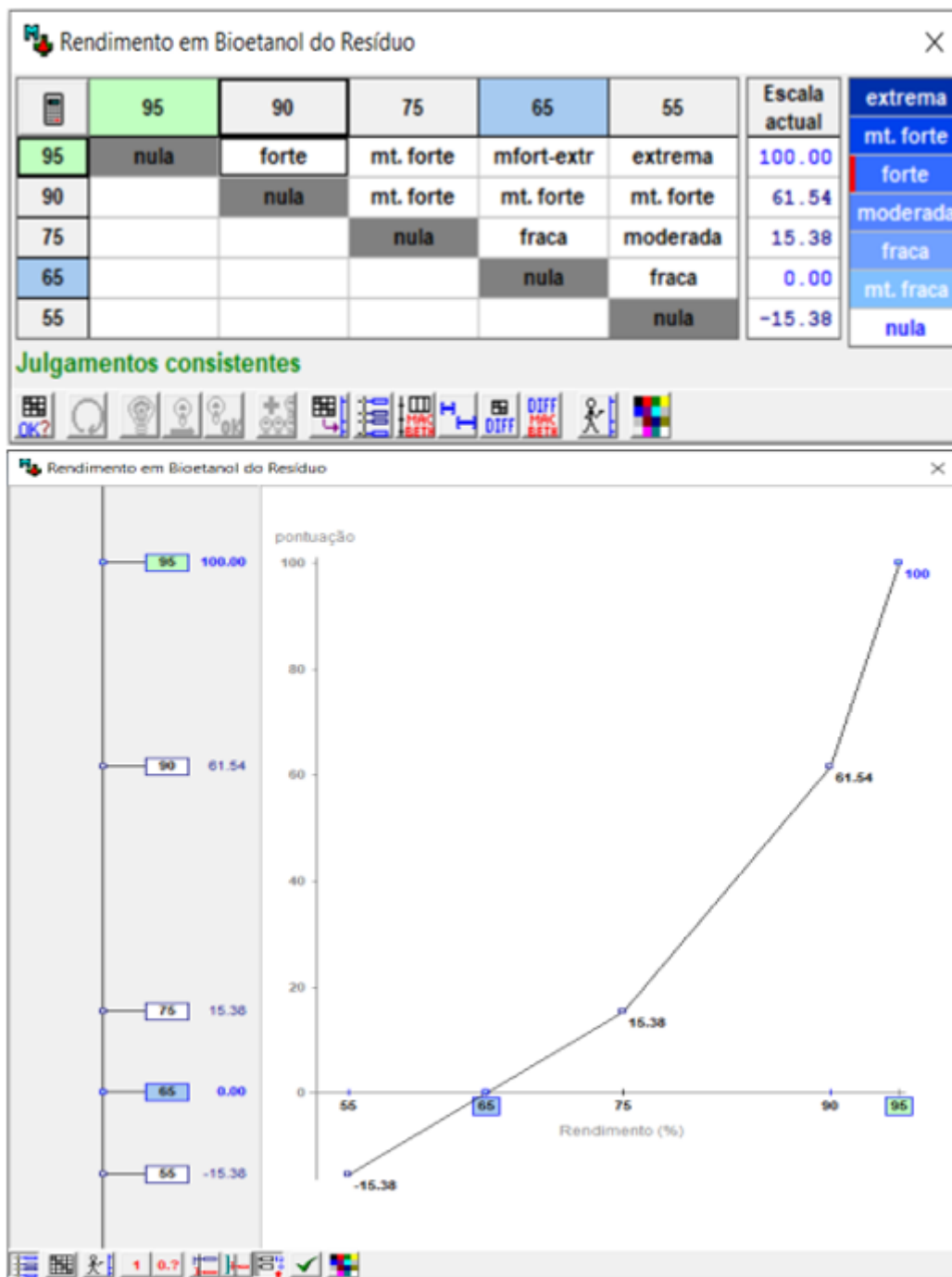
### 5.2.2 Avaliação

A etapa de avaliação iniciou-se com a criação de uma escala de valor (arbitrada pelo utilizador) para cada um dos critérios, a qual é possível observar, mais adiante, na figura 27. Após a criação destas escalas e após o registo do desempenho de todas as opções em análise nos critérios definidos anteriormente, procedeu-se, para cada critério, à construção da matriz de julgamentos, a qual permitiu obter uma função de valor. A função de valor tem como finalidade converter automaticamente, em cada critério, o desempenho de cada opção (neste caso, cada resíduo de biomassa) em pontuações de valor parcial e, deste modo, aferir a atratividade de um dado resíduo em relação a outro.

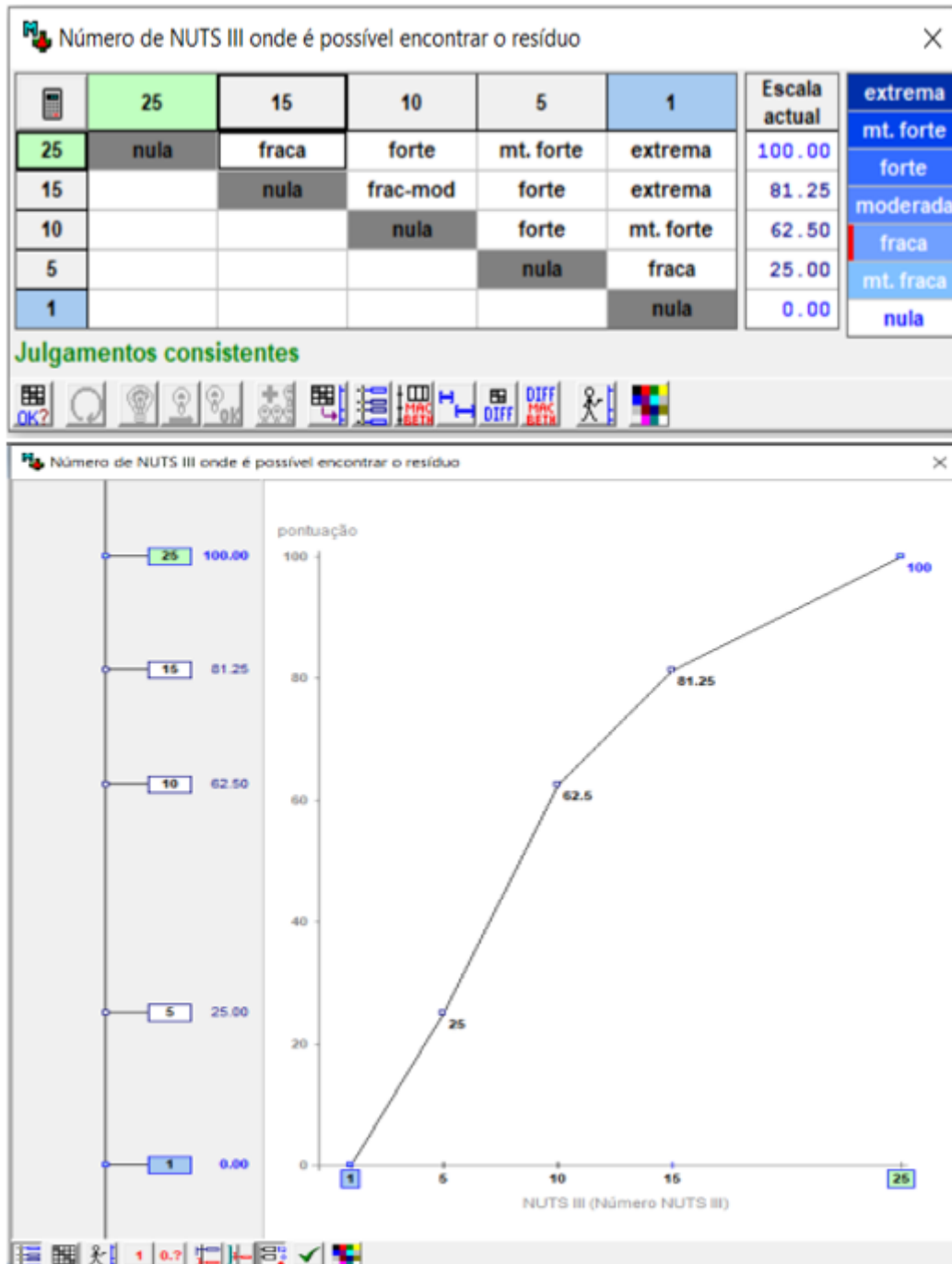
Para o efeito, em cada matriz, efetuou-se um julgamento qualitativo para medir as diferenças de atratividade entre cada dois níveis de *performance*, optando-se por uma das sete categorias semânticas MACBETH referidas anteriormente entre cada par de níveis. Uma vez construída a matriz, foi possível obter um gráfico, no qual se encontra apresentada a função de valor. Esta função representa a pontuação obtida (eixo das ordenadas) em função do nível de *performance* registado num dado critério (eixo das abcissas).

De referir, todavia, que esta função somente é obtida, caso o critério em questão for quantitativo. Se o critério em causa for qualitativo, na sequência do preenchimento da matriz de julgamentos, é gerado um diagrama em forma de termómetro. Neste diagrama, tal como na função de valor, é possível obter a pontuação para cada um dos níveis de *performance* arbitrados previamente, para um dado critério. Contudo, ao contrário do que sucede com uma função de valor, num diagrama de termómetro não é possível obter qualquer pontuação entre cada dois níveis de desempenho, pelo que a *performance* das opções para critérios qualitativos apenas poderá corresponder a um dos níveis de desempenho arbitrados. Com efeito, em critérios desta natureza, não existem pontuações intermédias. Posteriormente, na secção 5.3, correspondente ao 2º modelo multicritério construído, esta situação será ilustrada através de dois critérios.

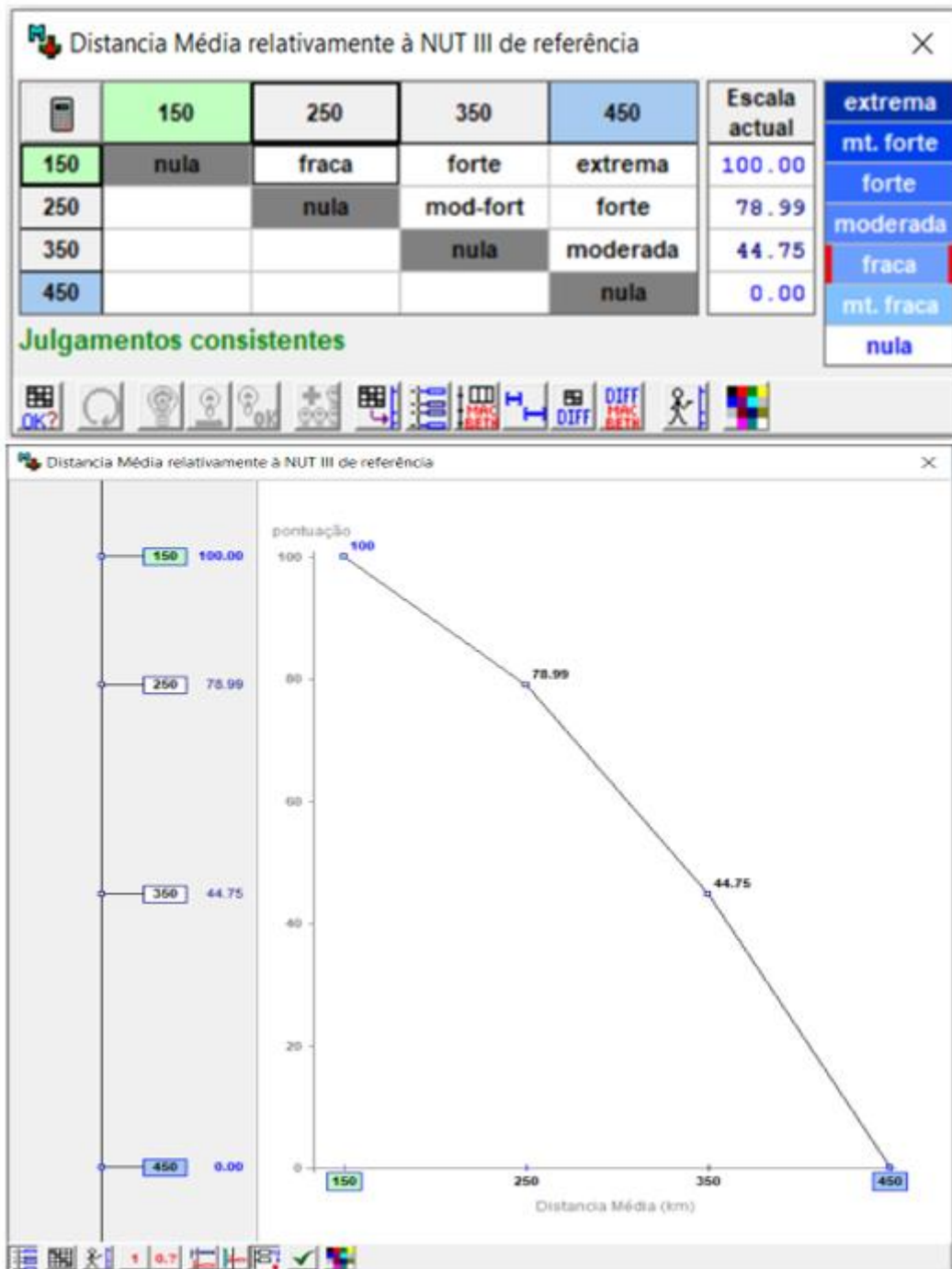
Relembre-se, no entanto, que, neste primeiro modelo, todos os critérios definidos são de natureza quantitativa. Nas figuras 22, 23, 24, 25 e 26 encontram-se representadas as matrizes de julgamento, acompanhadas pelas respetivas funções de valor, para cada um dos 5 critérios.



**Figura 22:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Rendimento em Bioetanol do Resíduo”.



**Figura 23:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Número de NUTS III onde é possível encontrar o resíduo”.



**Figura 24:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Distancia Média relativamente à NUT III de referência”.

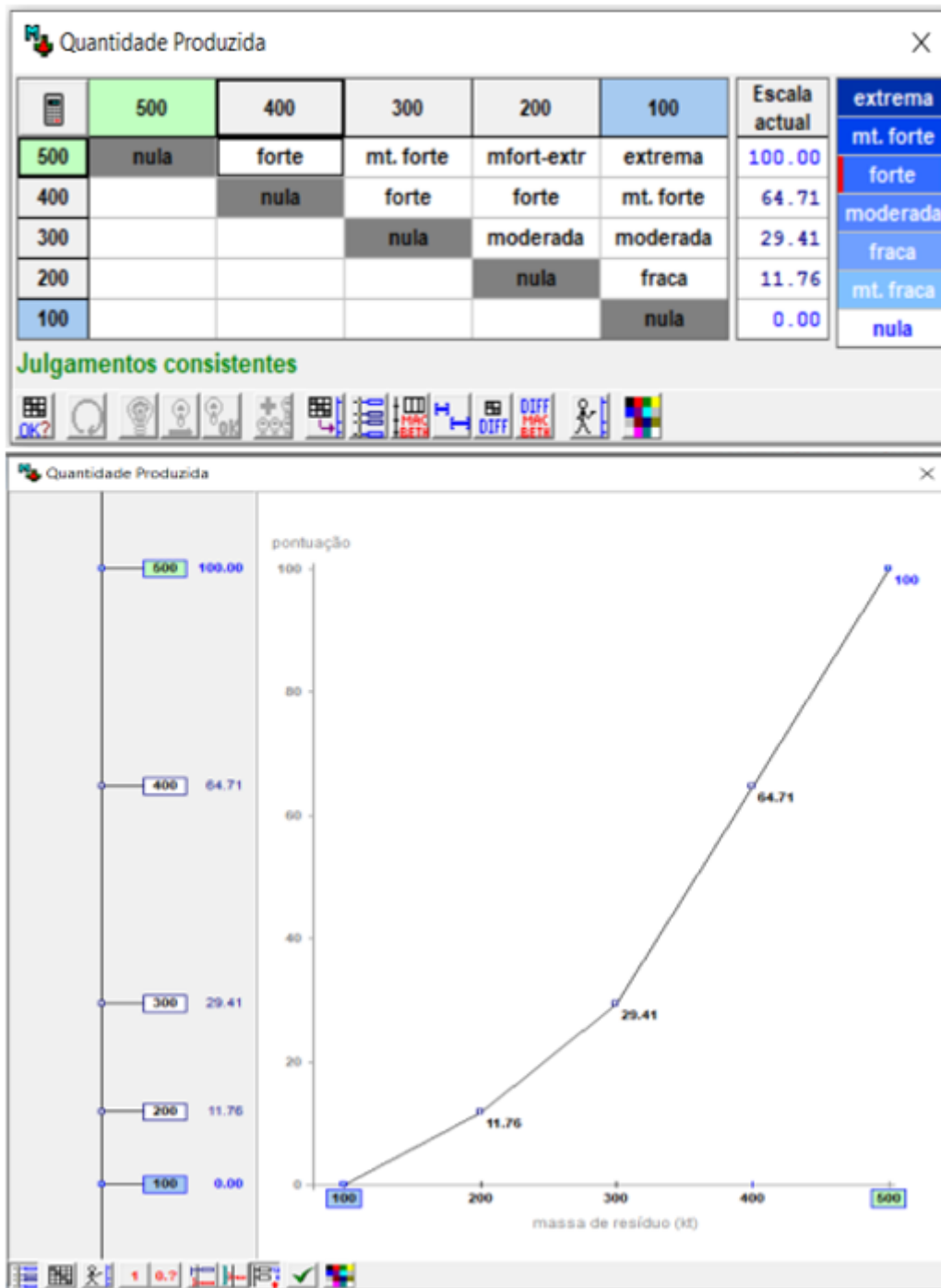
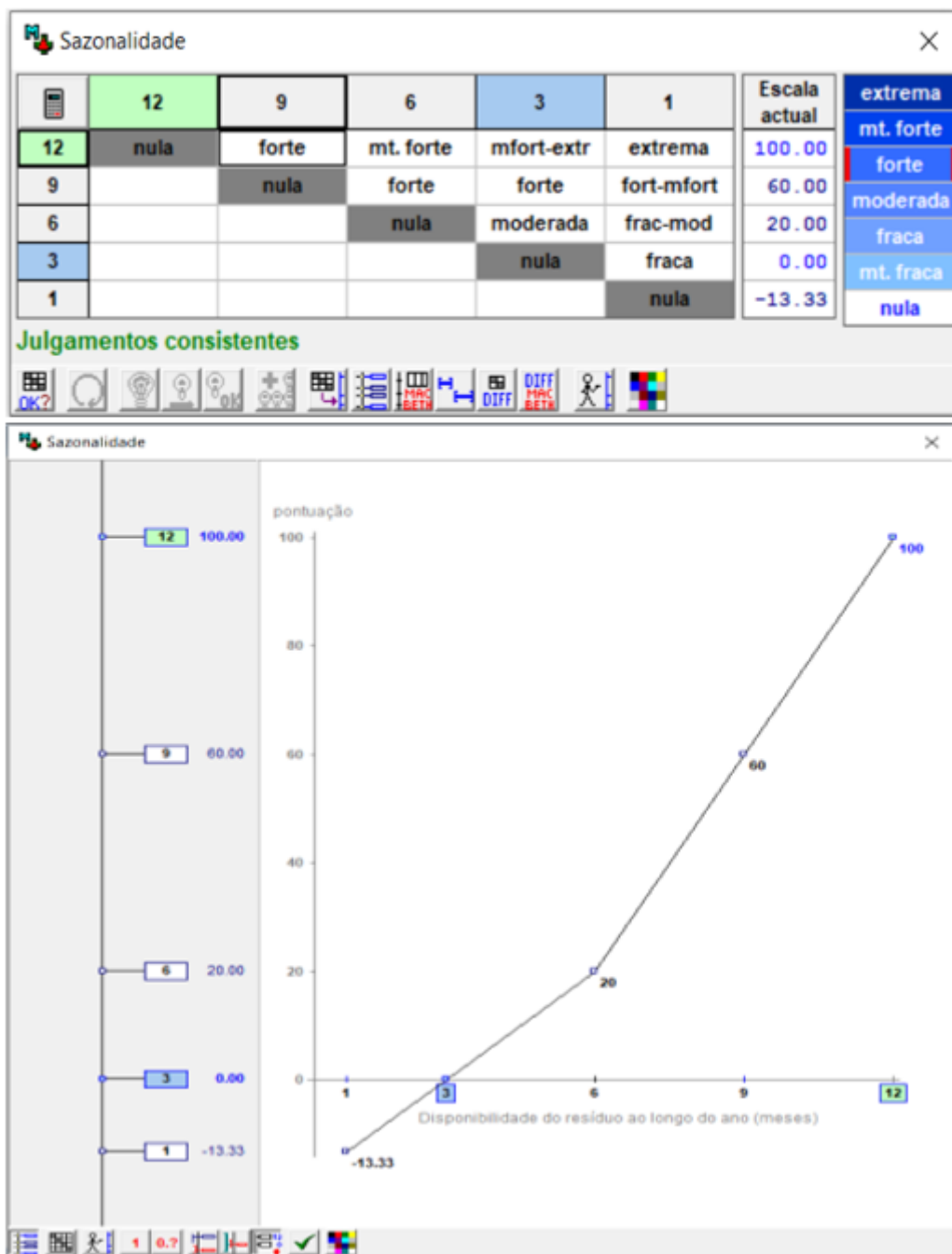


Figura 25: Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Quantidade Produzida”.



**Figura 26:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (baixo) para o critério “Sazonalidade”.

A tabela 7 apresenta o desempenho dos resíduos no que respeita ao critério "Rendimento em Bioetanol do Resíduo".

**Tabela 7:** Rendimento Máximo em Bioetanol possível de se obter nos resíduos em estudo.

Resíduos	Rendimento em Bioetanol (%)	Referências Bibliográficas
<b>Eucalipto</b>	99	<i>Romanía et al., (2019)</i>
<b>Pinheiro</b>	21	<i>Dong et al., (2018)</i>
<b>Faia</b>	68	<i>Katsimpouras et al., (2017)</i>
<b>Bambu</b>	93	<i>Yuan et al., (2017)</i>
<i>Paulownia Tomentosa</i>	100	<i>Domínguez et al., (2017)</i>
<b>Banana</b>	91	<i>Palacios et al., (2019)</i>
<b>Ananás</b>	33	<i>Jahid et al., (2018)</i>
<b>Limão</b>	86	<i>John et al., (2020)</i>
<b>Castanha</b>	97	<i>Morales et al., (2018)</i>
<b>Azeite</b>	20	<i>Battista et al., (2016)</i>
<b>Trigo</b>	95	<i>Hasanly et al., (2018)</i>
<b>Milho</b>	6	<i>Braide et al., (2016)</i>
<b>Cevada</b>	97	<i>Lara-Serrano et al., (2018)</i>
<b>Arroz</b>	84	<i>Jin et al., (2020)</i>
<b>Tabaco</b>	97	<i>Sarbishei et al., (2020)</i>
<b>Cânhamo</b>	89	<i>Kuglarz et al., (2016)</i>

Os valores parciais das opções são obtidos através das funções de valor representadas nas figuras 22, 23, 24, 25 e 26 e podem ser consultados na figura 30.

Na figura 27, encontram-se apresentadas as referências de ponderação, ou seja, os níveis de *performance* que foram escolhidos para cada critério, de forma arbitrária, e que suportam a escala. Estes níveis constituem os “pilares” das matrizes de julgamento, as quais, por conseguinte, são determinantes para a obtenção das respetivas funções de valor.

Referências globais	NUTS III	Dist. Med. Ref.	Quantidade	Sazonalidade	Rendimento
[ Quantidade ]	25	150	500	12	95
[ Rendimento ]	15	250	400	9	90
[ Dist. Med. Ref. ]	10	350	300	6	75
[ NUTS III ]	5	450	200	3	65
[ Sazonalidade ]	1		100	1	55
[ tudo inf. ]					

**Figura 27:** Referências de Ponderação do 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

Nesta figura, em cada critério, a cor verde diz respeito ao nível de *performance* que foi classificado de nível bom, enquanto a cor azul representa o nível de *performance* que foi



considerado como nível neutro. Acresce que [Tudo Inf], representado a azul no canto inferior esquerdo da figura, consiste numa alternativa hipotética em que a *performance* de todos os critérios é igual à *performance* dos seus respetivos níveis neutros.

Já na figura 28, é possível observar a matriz de ponderação MACBETH, a qual foi construída na sequência da obtenção das funções de valor. Enquanto nas matrizes de julgamento, construídas para cada critério, se atribuem julgamentos qualitativos a pares de níveis de *performance*, na matriz de ponderação são atribuídos os mesmos julgamentos, mas a pares de critérios, critérios esses que foram já definidos anteriormente. Nesta matriz, antes de se atribuir qualquer julgamento, é necessário proceder à ordenação dos critérios, segundo o grau de importância que o utilizador do *software* entende que os mesmos possuem, para avaliar o potencial das diversas opções. Para o efeito, dispõem-se os critérios na matriz da esquerda para a direita (ou de cima para baixo) por ordem decrescente do seu grau de importância. Com efeito, no presente estudo, considerou-se a quantidade como sendo o critério de maior importância, seguida pelo rendimento, a distância média relativamente à NUT III de referência, o número de NUTS III onde é possível encontrar o resíduo e, por fim, a sazonalidade. Após a validação da ordenação, foi atribuída uma das sete categorias semânticas MACBETH a cada um dos pares de critérios, a fim de avaliar a diferença de atratividade entre cada par, tal como sucedeu durante a construção das cinco matrizes de julgamento.

	[ Quantidade ]	[ Rendimento ]	[ Dist. Med. Ref. ]	[ NUTS III ]	[ Sazonalidade ]	[ tudo inf. ]	Escala actual	
[ Quantidade ]	nula	mt. fraca	mod-fort	forte	fort-mfort	mt. forte	38	extrema
[ Rendimento ]		nula	moderada	mod-fort	forte	fort-mfort	33	mt. forte
[ Dist. Med. Ref. ]			nula	mt. fraca	mt. fraca	fraca	14	forte
[ NUTS III ]				nula	mt. fraca	mt. fraca	10	moderada
[ Sazonalidade ]					nula	mt. fraca	5	fraca
[ tudo inf. ]						nula	0	mt. fraca

Julgamentos consistentes

**Figura 28:** Matriz de Ponderação MACBETH do 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

Uma vez atribuídos todos os julgamentos na matriz de ponderação, conforme é ilustrado na figura 28, foi possível determinar o peso de cada critério, tal como resulta da figura 29.

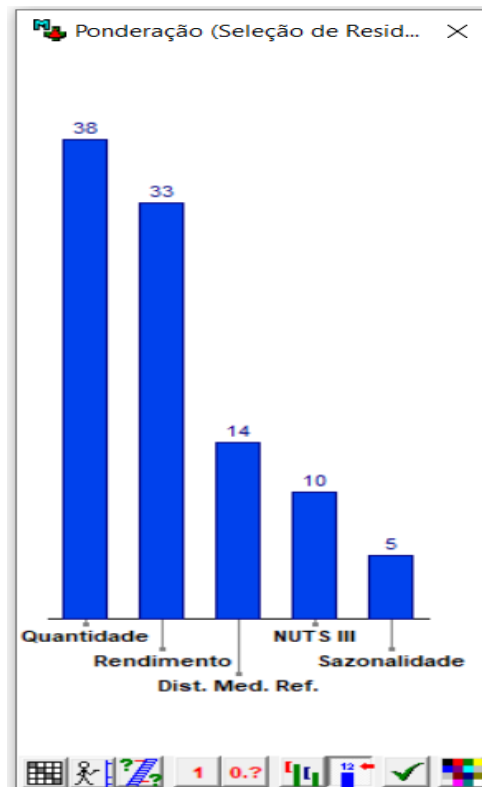


Figura 29: Peso dos critérios de avaliação do 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

Por último, o *software* gerou automaticamente a tabela que se encontra representada na figura 30 com as pontuações globais para cada opção em estudo, tendo-se selecionado para o 2º Modelo Multicritério os resíduos com uma pontuação igual ou superior a 50 pontos.

Opções	Global	NUTS III	Dist. Med. Ref.	Quantidade	Sazonalidade	Rendimento
[ tudo sup. ]	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Eucalipto	95.77	100.00	89.71	65.95	100.00	130.77
Paulownia	63.96	62.50	81.93	-11.72	100.00	138.46
Milho	63.72	100.00	49.20	202.69	-6.67	-90.48
Castanha	55.14	100.00	76.94	-8.88	-6.67	115.38
Tabaco	53.19	62.50	95.17	-11.75	0.00	115.38
Trigo	53.16	96.25	49.20	10.47	-6.67	100.00
Cevada	50.53	96.25	49.20	-8.94	-13.33	115.38
Banana	42.91	6.25	131.52	-10.45	100.00	69.23
Bambu	40.94	6.25	105.25	-8.37	6.67	86.15
Arroz	35.44	81.25	98.11	1.41	-13.33	41.54
Cânhamo	26.65	12.50	70.77	-11.75	13.33	58.46
Limão	25.74	100.00	-9.85	-10.79	100.00	49.14
Faia	24.00	83.13	96.85	-11.69	100.00	4.77
Pinheiro	13.31	98.13	89.71	22.44	100.00	-68.44
Azeite	9.42	96.25	49.20	40.14	13.33	-69.73
Ananás	2.72	0.00	131.52	-11.72	100.00	-49.22
[ tudo inf. ]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Pesos :</b>		<b>0.1000</b>	<b>0.1400</b>	<b>0.3800</b>	<b>0.0500</b>	<b>0.3300</b>

Figura 30: Tabela das pontuações globais das opções do 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

### 5.2.3 Análise dos resultados

Constatou-se que os resíduos florestais mais promissores para a produção de Bioetanol 2G foram os de eucalipto. Estima-se que, ao longo de todo o ano, em Portugal, sejam geradas cerca de 403 500 toneladas de resíduos de eucalipto (BIC, 2018). Além de permitirem obter um rendimento máximo de 99% (Romanía et al., 2019), os resíduos de eucalipto podem ser encontrados em todas as NUTS III (Portugal-INE,2019). No entanto, estes apresentam uma elevada distância média relativamente à NUT III de referência (Leiria, Região de Leiria): 199 km.

Outro tipo de resíduos que foi considerado bastante promissor, mas ainda assim, não tanto quanto os de eucalipto, foram os resíduos de *Paulownia Tomentosa*. Apesar de ser possível alcançar rendimentos de 100% (Domínguez et al., 2017) e de se encontrarem disponíveis ao longo de todo o ano, estima-se que, apenas sejam geradas no total entre 150 e 300 toneladas deste tipo de resíduos (Abreu et al.,2020). Adicionalmente, os resíduos de *Paulownia Tomentosa* apenas se encontram em 10 NUTS III [Alto Minho, Viseu Dão-Lafões, Beira-Baixa, Área Metropolitana de Lisboa, Alentejo (5 NUTS III) e Algarve] (Portugal-INE,2019) e apresentam uma distância média à NUT III de referência (Castelo-Branco, Beira-Baixa) ainda maior do que a dos resíduos de eucalipto: 236 km.

Já os resíduos de pinheiro, ficaram aquém das expectativas. Embora se encontrem disponíveis ao longo de todo o ano e se possam encontrar em 24 NUTS III (uma vez que não existe uma plantação significativa de pinheiro na Região Autónoma dos Açores) (Portugal-INE,2019), este tipo de resíduos apenas permite alcançar um rendimento até 20,5% (Wang et al., 2018). Não obstante apresentarem a mesma distância média à NUT III de referência (Leiria, Região de Leiria) que o eucalipto (199 km) e de serem produzidas cerca de 260 500 toneladas deste resíduo por ano (BIC, 2018), tal não é suficiente para produzir Bioetanol em larga escala.

Por sua vez, os resíduos de faia possibilitam a obtenção de valores de rendimento máximo um pouco mais elevados (68,1%) (Katsimpouras et al.,2017) do que os dos resíduos de pinheiro, mas ainda assim, bastante inferiores aos valores de rendimento dos resíduos de eucalipto e de *Paulownia Tomentosa*. Estima-se que, por ano, sejam apenas produzidas cerca de 617 toneladas deste resíduo. Apesar de apenas se encontrarem no Norte e no Centro do país, o que corresponde a 16 NUTS III (Abreu,2021), os resíduos de faia, além de poderem ser obtidos durante todo o ano, apresentam uma distância média relativamente à NUT III de referência (Braga, Cávado) menor (165 km). Assim, estes encontram-se mais concentrados no território do que os resíduos anteriores.

Foram ainda estudados os resíduos de bambu. Estes resíduos são aqueles que se encontram mais concentrados pelo território, pois apresentam a distância média à NUT III de referência (Beja,

Baixo Alentejo) mais baixa (125 km). Estima-se que anualmente se produzam cerca de 28 800 toneladas de bambu (*Bambuparque,2021*), apenas em 2 NUTS III (Baixo Alentejo e Alentejo Litoral) (*Bambuparque,2021*) e somente durante 4 meses por ano (entre maio e agosto). No entanto, estes resíduos podem alcançar um rendimento até 92.3 % (*Yuan et al., 2017*), o que significa que, não obstante não serem geradas quantidades significativas destes resíduos, sugere-se que estes sejam alvo de mais investigações em trabalhos futuros, assim como um aumento de plantação de bambu em Portugal.

No que concerne aos resíduos agrícolas, foi possível notar que os resíduos provenientes de cereais, como o milho, o trigo e a cevada são os mais promissores para a produção de Bioetanol 2G. Em Portugal, estes resíduos encontram-se bastante dispersos pelo território e são produzidos em grandes quantidades, apresentando os três resíduos, no entanto, uma elevada distância média (337 km) à NUT III de referência (Beja, Baixo Alentejo). Com efeito, os resíduos de milho, estimados em 791 000 toneladas (*BIC, 2018*), podem ser encontrados em todas as NUTS III (*Portugal, INE 2019*); os resíduos de trigo, estimados em 189 000 toneladas (*BIC, 2018*), podem ser obtidos em 23 NUTS III (já que não existe um cultivo significativo de trigo nas Regiões Autónomas) (*Portugal, INE 2019*); e os resíduos de cevada, estimados em 24 000 toneladas (*BIC, 2018*), podem ser encontrados em 23 NUTS III (pois não existe um cultivo significativo de cevada nas Regiões Autónomas) (*Portugal, INE 2019*). Adicionalmente, a colheita destes resíduos ocorre nos meses de verão. Assim, os resíduos de milho são recolhidos em agosto e em setembro, os de trigo em junho e em julho e os de cevada apenas em setembro. Quanto ao rendimento máximo em Bioetanol, enquanto os resíduos de trigo e os de cevada apresentam valores apreciáveis, respetivamente 95% (*Hasanly et al., 2018*) e 97% (*Lara-Serrano et al., 2018*), os resíduos de milho apresentam um valor bastante reduzido, cerca de 6,17% (*Braide et al., 2016*).

Por sua vez, os resíduos de arroz são igualmente produzidos em quantidades consideráveis, cerca de 112 000 toneladas (*BIC, 2018*), apresentam uma sazonalidade semelhante à da cevada, já que a sua colheita ocorre também em setembro, e encontram-se presentes em 15 NUTS III (na medida em que não existe um cultivo significativo de arroz, nem nas Regiões Autónomas, nem na Região Norte do país, a qual é composta por 8 NUTS III) (*Portugal, INE 2019*). Estes resíduos não foram considerados tão promissores como os resíduos dos restantes cereais. Com efeito, apesar de apresentarem uma distância média à NUT III de referência (Santarém, Lezíria do Tejo) inferior (159 km) à dos resíduos dos restantes cereais, estes resíduos apresentam um rendimento máximo de 83,5 % (*Jin et al., 2020*), o qual é inferior aos valores dos resíduos de trigo e de cevada.

Em relação aos resíduos dos frutos, estima-se que sejam geradas 11 136 toneladas de resíduos de banana (*FAO, 2019*), nas Regiões Autónomas da Madeira e dos Açores (2 NUTS III) (*Portugal,INE,2019*), 351 toneladas de resíduos de ananás (*FAO, 2017*), somente na Região

Autónoma dos Açores (1 NUT III) (*Portugal-INE,2019*), 8225 toneladas de resíduos de limão (*FAO, 2019*) distribuídas por todo o país (*Portugal-INE,2019*), e 24 526 toneladas de resíduos de castanha (*Portugal, LNEG,2017*), também distribuídas um pouco por todo o território nacional (*Portugal-INE,2019*). Determinou-se que, para os resíduos de castanha, a distância média à NUT III de referência (Vila Real, Douro) foi de 256 km e que, para os resíduos de limão, a distância média à NUT III de referência (Faro, Algarve) foi de 472 km, apresentando a pior concentração pelo território de todos os resíduos estudados neste estudo. No caso particular dos resíduos de banana e de ananás, como praticamente apenas se encontram nas regiões autónomas, não foi determinada a distância média. Em termos de sazonalidade, enquanto os resíduos de banana, de ananás e de limão se podem obter ao longo de todo o ano, os resíduos de castanha apenas podem ser recolhidos em outubro e em novembro. Por último, relativamente ao rendimento máximo em Bioetanol, os resíduos de banana podem alcançar um valor máximo de 91% (*Palacios et al.,2019*), os resíduos de ananás 33% (*Jahid et al., 2018*), os de limão 85,97% (*Indulekha et al., 2020*) e os de castanha o valor de 97% (*Morales et al., 2018*). De entre os frutos estudados, os resíduos de castanha foram considerados os mais promissores, não só devido ao seu elevado rendimento, mas também devido ao facto de se encontrarem mais concentrados pelo território.

No que concerne aos resíduos de azeite, embora se estime que sejam produzidas cerca de 330 390 toneladas anualmente (*Portugal, LNEG, 2017*) e que estas se possam encontrar em 23 NUTS III (dado não existir uma produção significativa de azeite nas Regiões Autónomas) (*Portugal-INE,2019*), estes resíduos não permitem alcançar elevados valores de rendimento (19,66 %, no máximo) (*Battista et al., 2016*), apresentam uma distância média à NUT III de referência (Beja, Baixo Alentejo) de 337 km e apenas podem ser recolhidos entre outubro e fevereiro.

Por último, constatou-se que os resíduos de tabaco apresentam um maior potencial do que os resíduos de cânhamo. Efetivamente, enquanto os resíduos de tabaco podem alcançar um rendimento até 97% (*Sarbishei et al.,2020*) e se encontram presentes em 10 NUTS III [Beiras e Serra da Estrela, Região de Coimbra, Região de Leiria, Oeste, Alentejo (5 NUTS III) e Região Autónoma dos Açores] (*Portugal-INE,2019*), os resíduos de cânhamo, no máximo, podem alcançar um rendimento de 89% (*Kuglarz et al., 2015*) e apenas se encontram em 3 NUTS III (Região de Aveiro, Área Metropolitana de Lisboa e Alentejo Litoral) (*Portugal-INE,2019*). Não obstante se encontrarem presentes em menos NUTS III do que os resíduos de tabaco, a verdade é que os resíduos de cânhamo apresentam uma maior distância média (274 km) à NUT III de referência (Grândola, Alentejo Litoral) do que a distância média (173 km) à NUT III de referência (Portalegre, Alto Alentejo) dos resíduos de tabaco. Em termos de quantidade de resíduos gerados, os resíduos de tabaco apresentam melhores resultados (90 toneladas) (*FAO, 2019*), embora não sejam muito melhores do que os dos resíduos de cânhamo (59,64 toneladas) (Abreu, 2021), pois ambos apresentam valores bastante insatisfatórios. No que diz respeito à sazonalidade, os resíduos

de cânhamo encontram-se disponíveis entre abril e agosto, enquanto os resíduos de tabaco apenas se encontram disponíveis entre junho e agosto.

Em suma, o *software* de avaliação multicritério determinou que os resíduos considerados promissores para a produção de Bioetanol 2G, em larga escala, em Portugal, foram os resíduos de eucalipto, seguidos dos de *Paulownia Tomentosa*. Na terceira posição, ficaram colocados os resíduos de milho, seguidos dos resíduos de castanha. Seguidamente, os resíduos de tabaco, os de trigo e, por fim, os de cevada. Os restantes resíduos foram considerados inapropriados para o objetivo em questão, pelo que estes foram excluídos do modelo, assim como os processos que os utilizam como matéria-prima para a produção de Bioetanol 2G, os quais já foram relatados no presente estudo.

## **5.3 Seleção dos Processos de Produção com base na abordagem**

### **MACBETH**

#### **5.3.1 Estruturação**

À semelhança do que sucedeu no 1º Modelo, a etapa da estruturação começou com a identificação dos pontos de vista fundamentais para mensurar e avaliar a atratividade das opções em análise. No caso do 2º Modelo, os pontos de vista considerados relevantes para avaliar a potencialidade das abordagens tecnológicas dos resíduos selecionados no 1º Modelo foram a celeridade, a flexibilidade, a maturidade, a eficiência no processamento do resíduo e a sustentabilidade dos diversos processos de produção. Estes aspetos com interesse para avaliação foram desdobrados num conjunto de critérios de avaliação.

Para medir a celeridade para cada opção, utilizaram-se dois critérios com uma base de avaliação quantitativa: o “Tempo de Pré-Tratamento” e o “Tempo da Configuração de Hidrólise e de Fermentação Utilizada”, ambos medidos em horas. Em ambos os critérios, quanto menor o número de horas gasto, mais atrativo é o processo de produção.

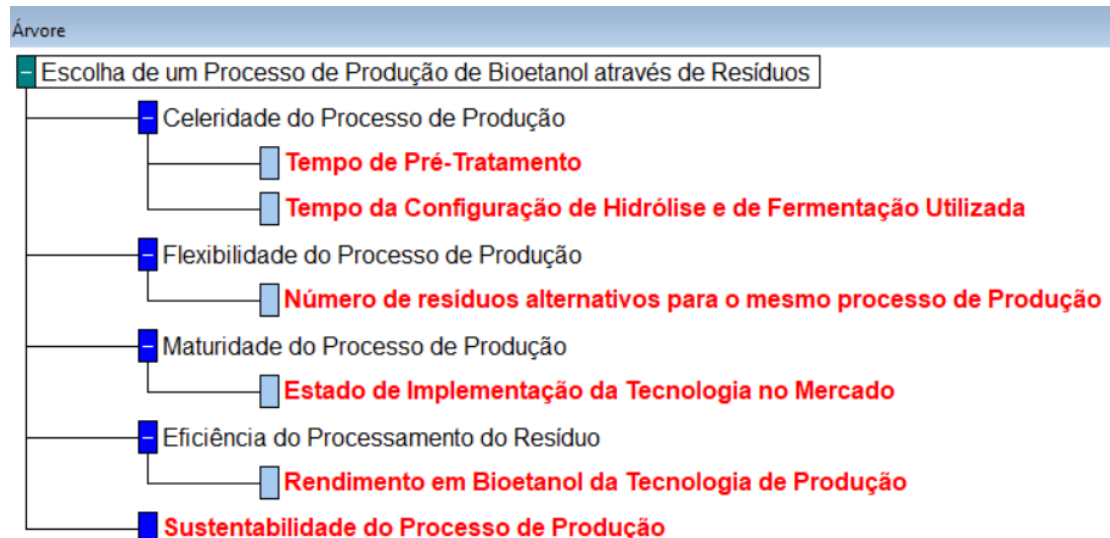
A fim de mensurar a flexibilidade de cada uma das opções em estudo, utilizou-se um critério com uma base de avaliação quantitativa: o “Número de resíduos alternativos para o mesmo processo de produção”. Para apurar este valor numérico para cada uma das abordagens de produção, foram apenas contabilizados os resíduos eleitos no 1º Modelo, ou seja, os resíduos de eucalipto, de *Paulownia Tomentosa*, de castanha, de trigo, de milho, de cevada e de tabaco. Neste critério, quanto maior o número de resíduos alternativos para o mesmo processo de produção, mais flexível e, conseqüentemente, mais promissor é o processo de produção.

No sentido de se medir a maturidade de cada uma das alternativas tecnológicas em questão, utilizou-se um critério com uma base de avaliação qualitativa: o “Estado de implementação da Tecnologia no mercado”. Para o efeito, investigou-se, se os diversos processos de produção já se encontram implementados à escala industrial, quer em unidades construídas, quer em unidades de demonstração, ou se, por enquanto, ainda são apenas concretizáveis à escala laboratorial. Neste critério, o processo de produção mais maduro e, por sua vez, mais atrativo é aquele que já se encontra implementado em unidades industriais construídas.

Já para medir a eficiência no processamento do resíduo para cada uma das abordagens de produção em causa, utilizou-se um critério com uma base de avaliação quantitativa: o “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção”, em %. Neste critério, a tecnologia mais atrativa é aquela que permite obter uma maior percentagem de rendimento em Bioetanol.

Por último, para avaliar a sustentabilidade do Processo de Produção, apurou-se a necessidade de operações de neutralização e de lavagem, a grandeza das necessidades energéticas e a possibilidade de valorização de subprodutos em cada um dos processos de produção. Tendo o conceito de Sustentabilidade associado uma componente social, uma componente ambiental e uma componente económica, procurou-se definir um critério com uma base de avaliação qualitativa que permitisse mensurar e espelhar estas três vertentes e, deste modo, privilegiar o processo de produção com maiores benefícios para a sociedade, com menor impacto ambiental e com menores custos possíveis. Em primeiro lugar, a necessidade de se efetuar operações de neutralização e de lavagem, além de acarretar mais custos ao processo de produção por se tratar de etapas adicionais, também pode conduzir, por vezes, à libertação de compostos nocivos para o meio ambiente. Em segundo lugar, elevadas necessidades energéticas podem tornar a produção inoportável do ponto económico. Assim, devem ser evitados processos que utilizem vapores e unidades de refrigeração, bem como processos que decorram a elevadas temperaturas e a elevadas pressões, dado implicarem elevados consumos de energia. Em terceiro lugar, a possibilidade de se valorizarem subprodutos, não só permite rentabilizar a produção, dada a possibilidade de os comercializar para outras indústrias, mas também recuperar e reaproveitar compostos úteis ao Homem que, de outra forma, poderiam serem lançados para o meio ambiente, atuando como contaminantes. Em suma, no presente estudo, entendeu-se que o processo de produção mais sustentável é aquele que não necessita de operações de neutralização, nem de lavagem e que apresenta baixas necessidades energéticas e a possibilidade de valorização de subprodutos.

Assim, foi possível construir a árvore de valor para o 2º Modelo, a qual se encontra representada na figura 31.



**Figura 31:** Árvore de Valor com os critérios para a Seleção do melhor Processo de Produção de Bioetanol 2G.

Uma vez estabelecidos os critérios de avaliação, foram analisadas as opções tecnológicas referentes aos resíduos eleitos no 1º Modelo, as quais foram descritas na revisão bibliográfica efetuada anteriormente na presente dissertação (*Capítulo 3*). Com efeito, foi estudado o potencial de quatro processos de produção de Bioetanol 2G que utilizam biomassa de eucalipto, cinco que recorrem a biomassa de *Paulownia Tomentosa*, um que utiliza cascas de castanha, um que recorre a palha de trigo, um que utiliza palha de milho, dois que recorrem a palha de cevada e três que utilizam resíduos de tabaco. Estas 17 opções tecnológicas encontram-se apresentadas nas tabelas 8, 9 e 10. De notar que todas estas opções contemplam a realização de uma hidrólise enzimática nos seus respetivos processos de produção, razão pela qual esta informação é omissa nas tabelas que se seguem.



**Tabela 8:** Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos florestais selecionados no 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

<b>OPÇÃO</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Configuração de Fermentação</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>
<b>A</b>	Eucalipto	Solvente Orgânico	SSF	<i>Romanía et al., (2019)</i>
<b>B</b>	Eucalipto	Lacases e Explosão de Vapor	SHF	<i>Schneider et al., (2020)</i>
<b>C</b>	Eucalipto	Ácido Sulfúrico e Hidróxido de Sódio	SHF	<i>Messaoudi et al., (2019)</i>
<b>D</b>	Eucalipto	DIC	SHF	<i>Messaoudi et al., (2015)</i>
<b>E</b>	<i>Paulownia Tomentosa</i>	Autohidrólise	SHF	<i>Domínguez et al., (2017)</i>
<b>F</b>	<i>Paulownia Tomentosa</i>	Autohidrólise	SSF	<i>Domínguez et al., (2017)</i>
<b>G</b>	<i>Paulownia Tomentosa</i>	Autohidrólise e Solvente Orgânico	PSSF	<i>Río et al., (2020)</i>
<b>H</b>	<i>Paulownia Tomentosa</i>	Autohidrólise com um estágio	SHF	<i>Domínguez et al., (2020)</i>
<b>I</b>	<i>Paulownia Tomentosa</i>	Autohidrólise com dois estágios	SHF	<i>Domínguez et al., (2020)</i>

**Tabela 9:** Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos agrícolas selecionados no 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

<b>OPÇÃO</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Configuração de Fermentação</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>
<b>J</b>	Castanha	Hidróxido de Sódio	SSF	<i>Morales et al., (2018)</i>
<b>K</b>	Trigo	Explosão de Vapor	SSCF	<i>Hasanly et al., (2018)</i>
<b>L</b>	Milho	Ácido Sulfúrico	SHF	<i>Braide et al., (2016)</i>
<b>M</b>	Cevada	Líquidos Iônicos	SSF	<i>Lara-Serrano et al., (2018)</i>
<b>N</b>	Cevada	Líquidos Iônicos	PSSF	<i>Lara-Serrano et al., (2018)</i>

**Tabela 10:** Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir de resíduos de Tabaco, igualmente selecionados no 1º Modelo de Avaliação Multicritério.

<b>OPÇÃO</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Configuração de Fermentação</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>
<b>O</b>	Tabaco	Hidróxido de Sódio	SHF	<i>Yuan et al., (2019)</i>
<b>P</b>	Tabaco	Vapor catalisado com Ácido	SHF	<i>Yuan et al., (2019)</i>
<b>Q</b>	Tabaco	Hidróxido de Sódio	SHF	<i>Sarbishei et al., (2020)</i>

### 5.3.2 Avaliação

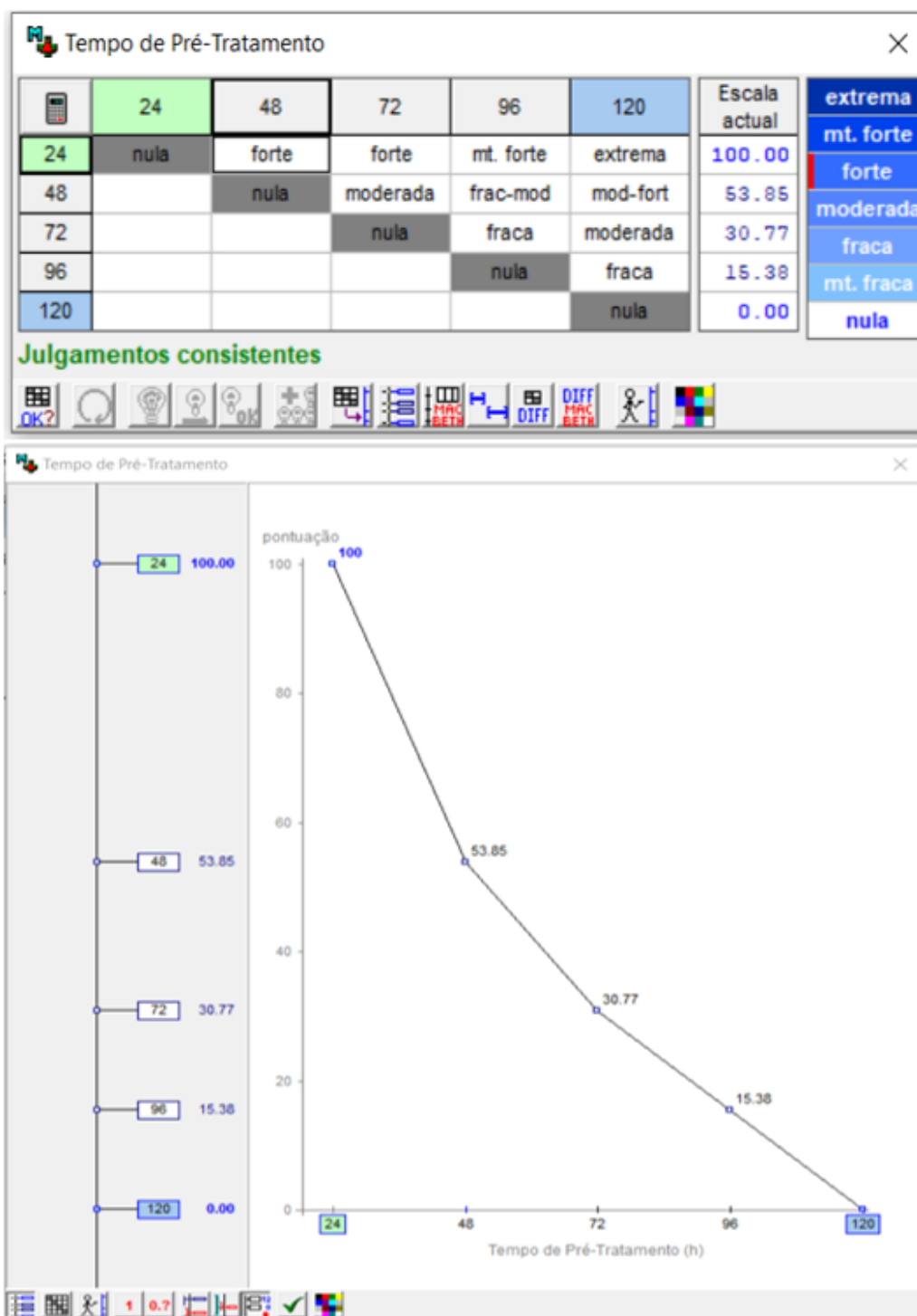
Seguindo o mesmo procedimento aplicado ao 1º Modelo, começou-se por criar uma escala de níveis de *performance* para cada um dos critérios, definindo em cada escala um dos níveis como nível neutro (o qual se encontra representado a azul na figura 32 e assume o valor arbitrário de 0) e outro como nível bom (o qual se encontra representado a verde na figura 32 e assume o valor arbitrário de 100). Aos níveis de referência neutro e bom utilizados para cada critério de avaliação foram atribuídos os valores arbitrários 0 e 100, uma vez que as escalas MACBETH a construir são escalas de intervalos.

Com efeito, foi possível criar as referências de ponderação, as quais podem ser consultadas na figura 32.

Referências globais	Tempo Pré-Tratamento	Tempo configuração	Nº resid com = Tecn	Est Implem Tecn Merc	% Bioetanol	Sustentabilidade
[ % Bioetanol ]	24	24	4	Construída	100	s/Neut+baix E+c/VSub
[ Nº resid com = Tecn ]	48	48	3	Demonstração	95	s/Neut+baix E+s/VSub
[ Est Implem Tecn Merc ]	72	72	2	Laboratório	80	c/Neut+baix E+c/VSub
[ Sustentabilidade ]	96	96	1		70	s/Neut+elev E+c/VSub
[ Tempo Pré-Tratamento ]	120	120	0		65	c/Neut+baix E+s/VSub
[ Tempo configuração ]						s/Neut+elev E+s/VSub
[ tudo inf. ]						c/Neut+elev E+c/VSub

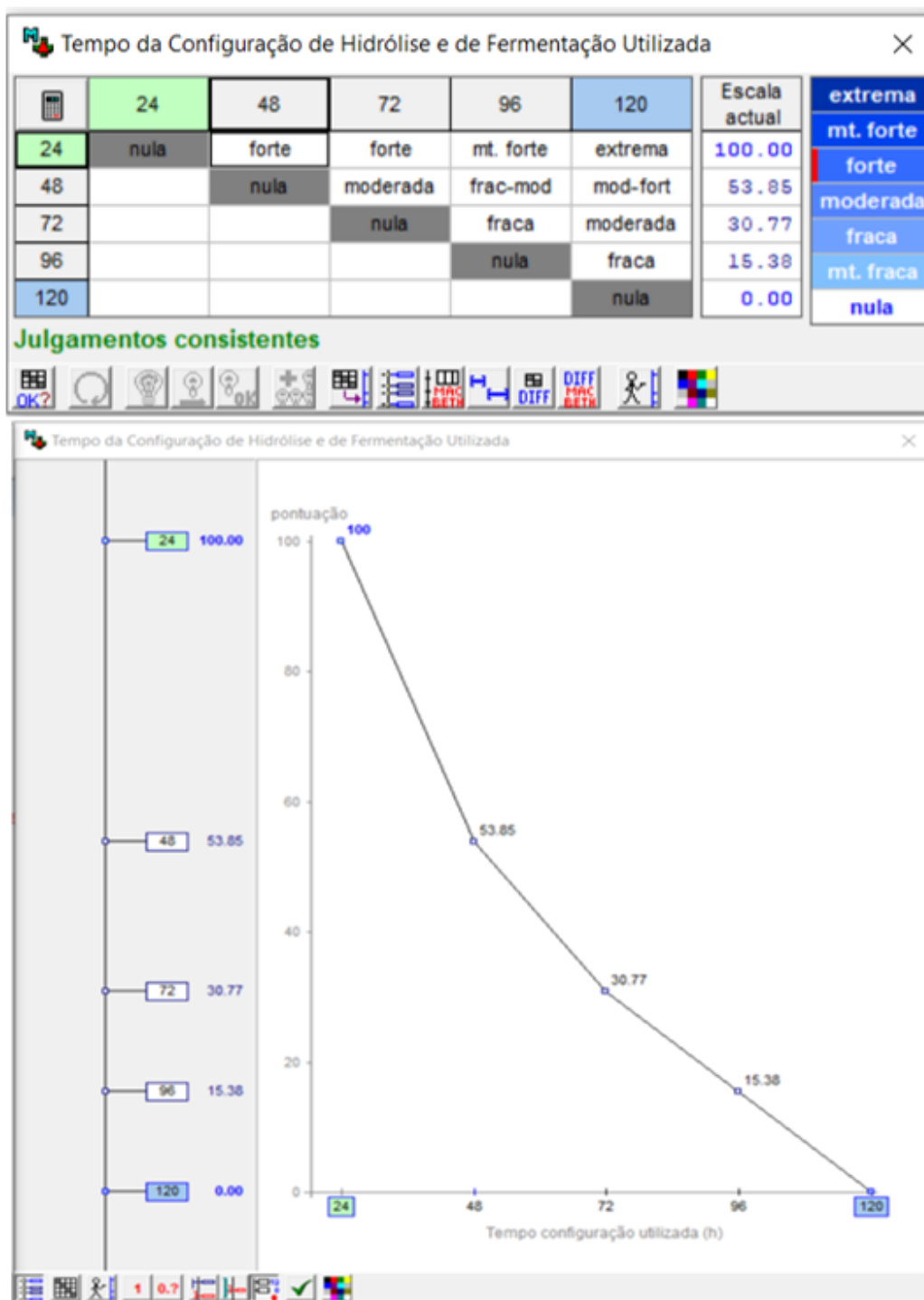
**Figura 32:** Referências de Ponderação do 2º Modelo de Avaliação Multicritério.

Seguidamente, para cada um dos critérios quantitativos, construiu-se a matriz de julgamentos, tendo-se atribuído uma das sete categorias semânticas MACBETH a cada um dos pares de níveis de *performance* criados anteriormente. Cumprido este procedimento, foi possível obter as funções de valor, para cada um dos critérios. Nas figuras 33, 34, 35 e 37 encontram-se representadas as matrizes de julgamentos em conjunto com as respetivas funções de valor, para cada um dos critérios. No caso da figura 36, dado esta se reportar a um critério qualitativo, é possível observar a escala de pontuação, verificando-se a mesma situação para o critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”. De referir, no entanto, que, para este último critério, a matriz de julgamentos encontra-se representada na figura 38 e o respetivo diagrama de termómetro na figura 39. Os valores parciais, segundo cada critério, de cada uma das opções em análise, resultantes das funções de valor obtidas, podem ser consultados na figura 42.



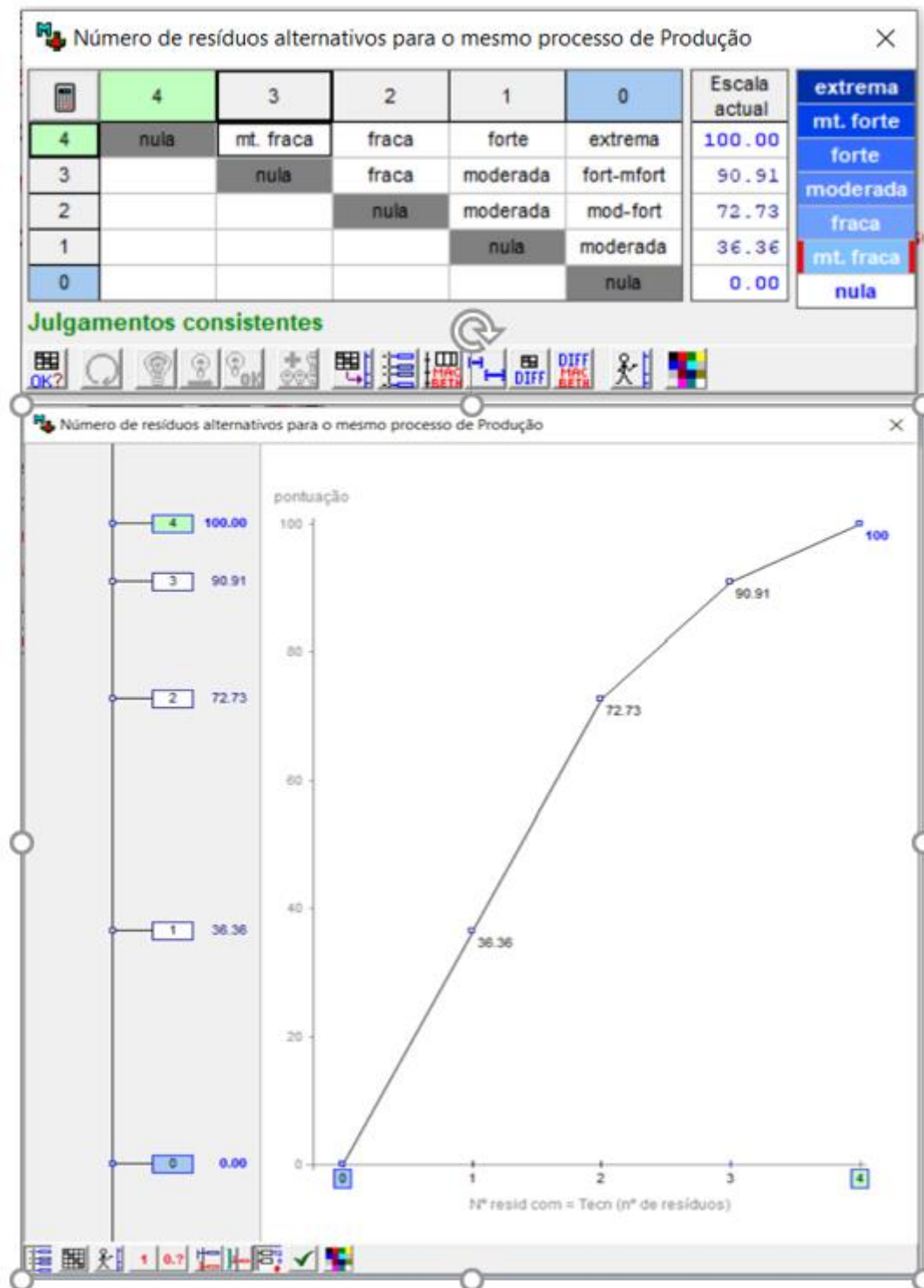
**Figura 33:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Tempo de Pré-Tratamento”.

Tal como se pode observar na figura 33, a função de valor para o critério “Tempo de Pré-Tratamento” é uma função linear por troços. No entanto, verifica-se um decaimento maior nas pontuações para menores tempos de pré-tratamento. À medida que o tempo de pré-tratamento aumenta, as diferenças esbatem-se.



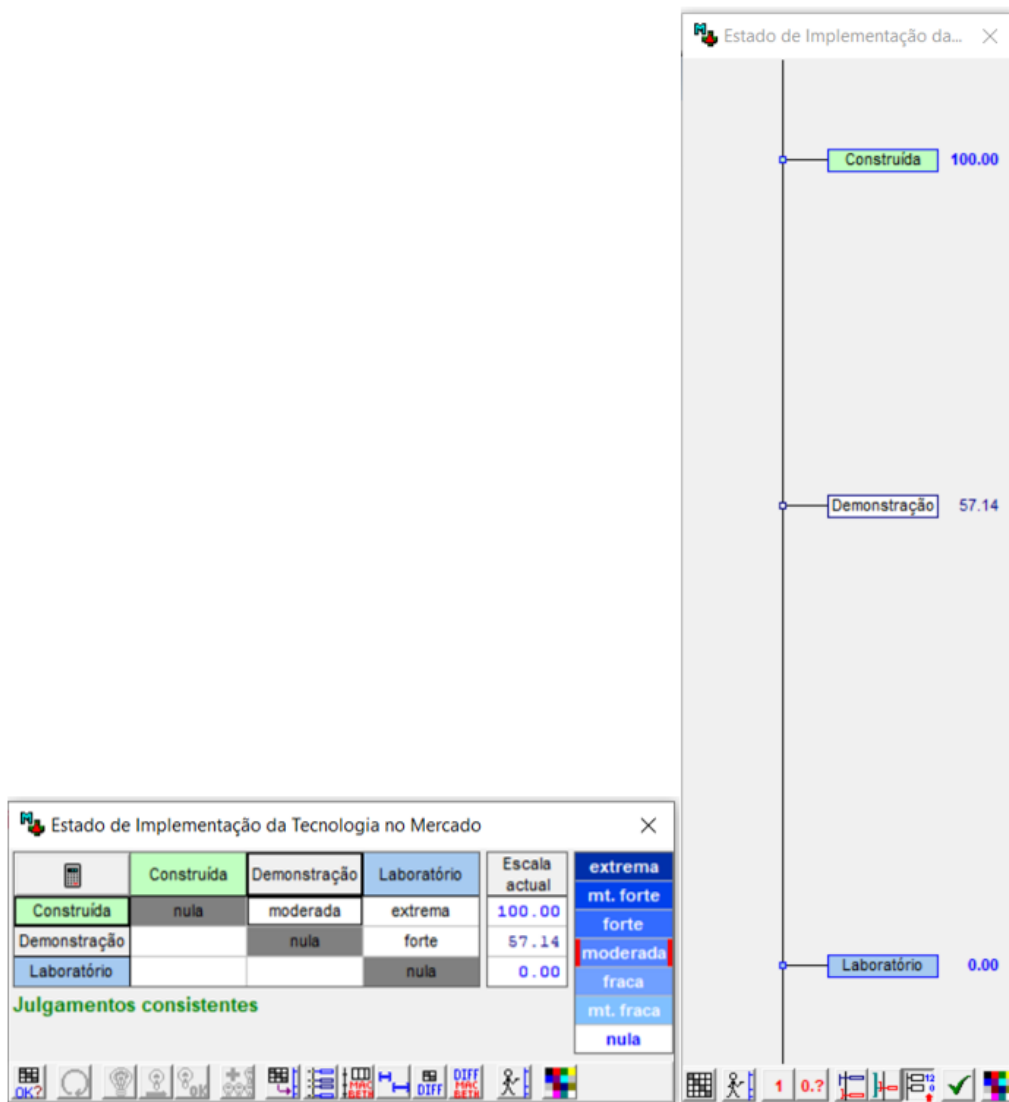
**Figura 34:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Tempo da Configuração de Hidrólise e de Fermentação Utilizada”.

A função de valor para o critério “Tempo da Configuração de Hidrólise e de Fermentação Utilizada” é do mesmo tipo que a função de valor anteriormente referida para o critério “Tempo de Pré-Tratamento”.

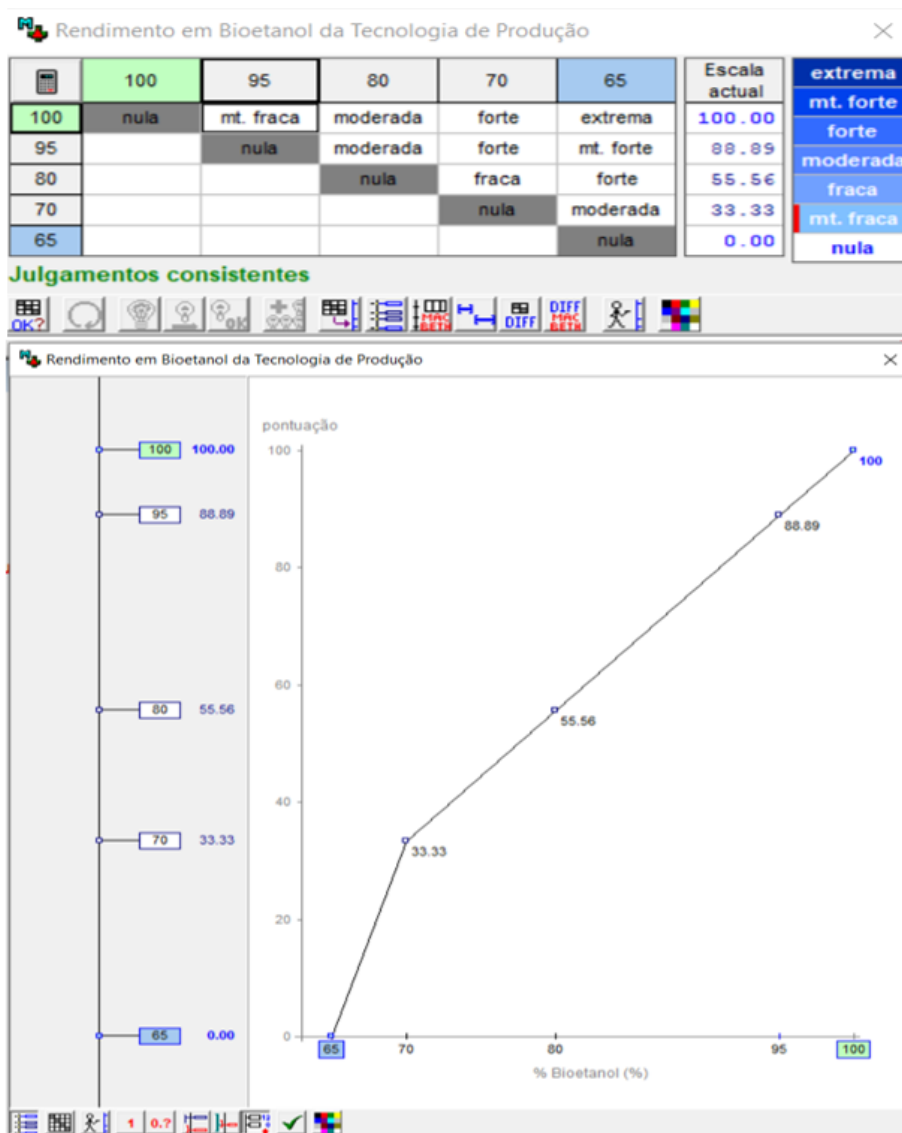


**Figura 35:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Número de resíduos alternativos para o mesmo processo de Produção”.

Já para a função de valor “Número de resíduos alternativos para o mesmo processo de Produção” se verifica que, quanto maior o número de resíduos, maior a pontuação obtida, o que se traduz numa maior flexibilidade.



**Figura 36:** Matriz de julgamentos (à esquerda) e diagrama de termómetro (à direita) para o critério “Estado de implementação da Tecnologia no mercado”.



**Figura 37:** Matriz de julgamentos (em cima) e função de valor (em baixo) para o critério “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção”.



	s/Neut+baix E+c/VSub	s/Neut+baix E+s/VSub	c/Neut+baix E+c/VSub	s/Neut+elev E+c/VSub	c/Neut+baix E+s/VSub	s/Neut+elev E+s/VSub	c/Neut+elev E+c/VSub	c/Neut+elev E+s/VSub	Escala actual	
s/Neut+baix E+c/VSub	nula	moderada	moderada	forte	forte	mt. forte	mt. forte	extrema	100.00	extrema
s/Neut+baix E+s/VSub		nula	mod-fort	mod-fort	moderada	forte	mt. forte	mt. forte	86.36	mt. forte
c/Neut+baix E+c/VSub			nula	mod-fort	moderada	fort-mfort	forte	mt. forte	72.73	forte
s/Neut+elev E+c/VSub				nula	fraca	moderada	moderada	fort-mfort	54.55	moderada
c/Neut+baix E+s/VSub					nula	moderada	mod-fort	mod-fort	45.45	fraca
s/Neut+elev E+s/VSub						nula	mod-fort	moderada	27.27	mt. fraca
c/Neut+elev E+c/VSub							nula	moderada	13.64	nula
c/Neut+elev E+s/VSub								nula	0.00	

Julgamentos consistentes

Figura 38: Matriz de julgamentos para o critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”.

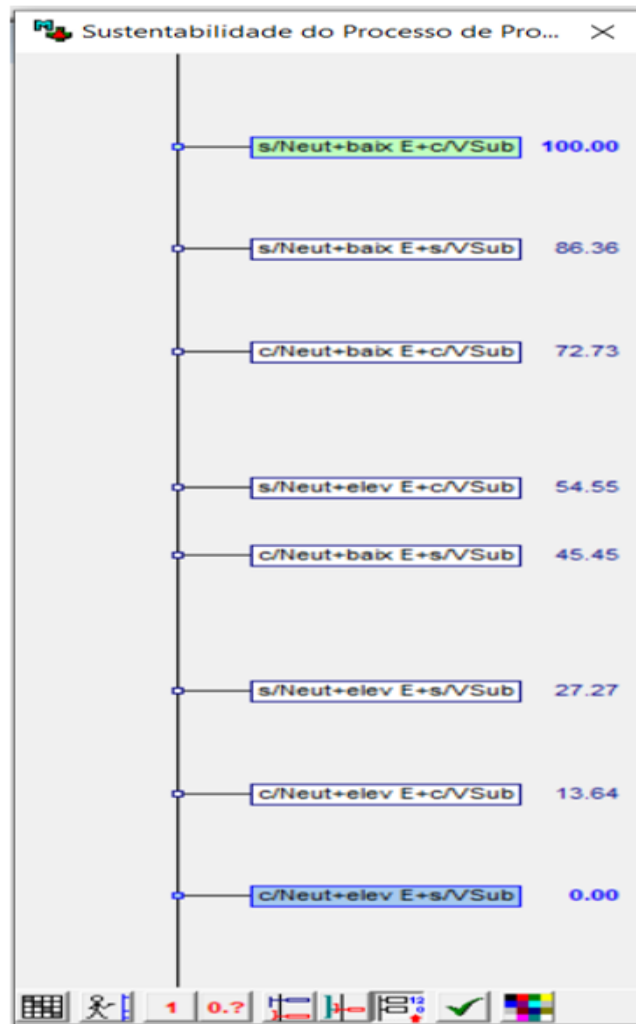


Figura 39: Diagrama de termómetro para o critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”.

Tal como no 1º Modelo, procedeu-se à construção da matriz de ponderação MACBETH, representada na figura 40, na qual se atribuiu uma das sete categorias semânticas MACBETH a cada par de critérios, após a ordenação do grau de relevância dos critérios que se considerou adequada para avaliar as opções em causa. O critério “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” aparece no topo da ordenação como sendo o critério de maior relevância, seguido pelo “Número de resíduos alternativos para o mesmo processo de produção”, pelo “Estado de implementação da tecnologia no mercado”, pela “Sustentabilidade do Processo de Produção” e, por último e com o igual grau de relevância, pelos critérios “Tempo do pré-tratamento” e “Tempo da configuração de hidrólise e de fermentação utilizada”.

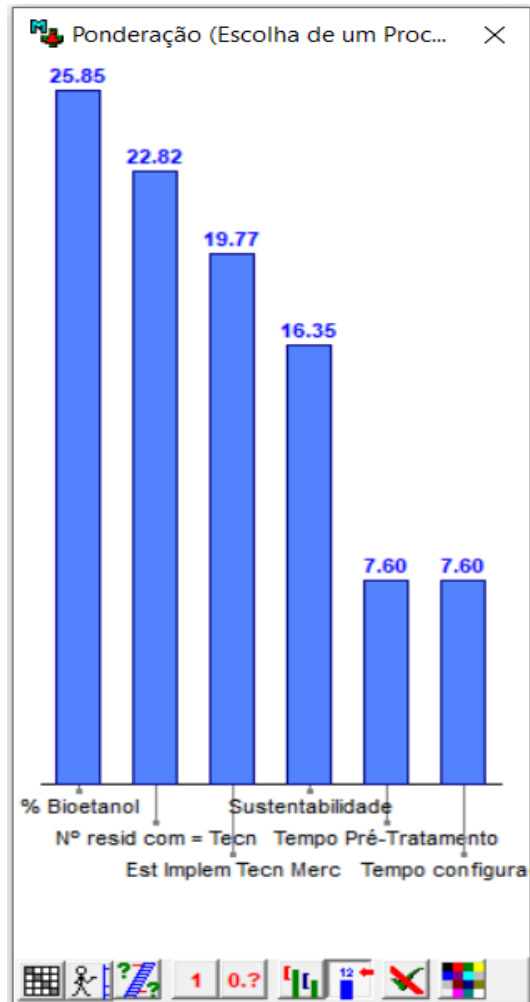
Ponderação (Escolha de um Processo de Produção de Bioetanol através de Resíduos)

	[ % Bioetanol ]	[ Nº resid com = Tecn ]	[ Est Implem Tecn Merc ]	[ Sustentabilidade ]	[ Tempo Pré-Tratamento ]	[ Tempo configuração ]	[ tudo inf. ]	Escala actual	
[ % Bioetanol ]	nula	fraca	fraca	moderada	mt. forte	mt. forte	extrema	25.85	extrema
[ Nº resid com = Tecn ]		nula	fraca	moderada	forte	forte	mt. forte	22.82	mt. forte
[ Est Implem Tecn Merc ]			nula	fraca	forte	forte	fort-mfort	19.77	forte
[ Sustentabilidade ]				nula	moderada	moderada	forte	16.35	moderada
[ Tempo Pré-Tratamento ]					nula	nula	moderada	7.60	fraca
[ Tempo configuração ]					nula	nula	moderada	7.60	mt. fraca
[ tudo inf. ]							nula	0.00	nula

Julgamentos consistentes

Figura 40: Matriz de Ponderação MACBETH do 2º Modelo de Avaliação Multicritério.

Uma vez atribuídos todos os julgamentos na matriz de ponderação, tal como é possível observar na figura 40, foi possível determinar o peso de cada critério, conforme é apresentado na figura 41.



**Figura 41:** Peso dos critérios de avaliação do 2º Modelo de Avaliação Multicritério.

Por fim, na figura 42, é possível observar a tabela que foi gerada pelo M-MACBETH, de acordo com o modelo aditivo simples, na qual constam as pontuações globais obtidas para todas as opções em análise.

Opções	Global	Tempo Pré-Tratamento	Tempo configuração	Nº resid com = Tecn	Est Implem Tecn Merc	% Bioetanol	Sustentabilidade
[ tudo sup. ]	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
A	89.33	143.27	117.31	72.73	57.14	97.78	100.00
K	79.10	145.82	117.31	0.00	100.00	88.89	100.00
I	74.91	141.67	30.77	36.36	57.14	100.00	100.00
F	72.30	12.82	53.85	72.73	57.14	88.89	100.00
J	70.92	145.19	53.85	0.00	100.00	93.33	72.73
G	70.41	137.82	84.62	0.00	57.14	100.00	100.00
Q	70.33	92.31	7.69	72.73	100.00	93.33	13.64
B	69.36	97.12	15.38	90.91	100.00	61.23	27.27
E	63.64	12.82	0.00	72.73	57.14	100.00	54.55
H	57.53	142.30	30.77	36.36	57.14	61.34	54.55
M	43.91	131.73	30.77	0.00	0.00	93.33	45.45
N	42.74	131.73	15.38	0.00	0.00	93.33	45.45
O	35.97	-123.68	-15.38	72.73	100.00	39.33	0.00
P	25.33	-138.63	-15.38	36.36	100.00	34.66	0.00
[ tudo inf. ]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	-16.04	117.31	30.66	0.00	100.00	-190.65	13.64
D	-35.95	29.42	30.66	0.00	0.00	-173.98	27.27
L	-60.92	-0.48	-0.32	90.91	100.00	-392.16	0.00
Pesos :		0.0760	0.0760	0.2282	0.1977	0.2585	0.1635

Figura 42: Tabela das pontuações globais das opções do 2º Modelo de Avaliação Multicritério.

### 5.3.3 Análise dos resultados

No que diz respeito às opções que utilizaram resíduos de eucalipto, *Romanía et al., (2019)* (Opção A) investigaram ainda o potencial de um pré-tratamento organosolv de etanol/água (1,5 h), seguido de uma hidrólise enzimática que decorre em simultâneo com a fermentação (15 h). Para esta abordagem de produção, a qual ainda se encontra em fase de estudo em unidades industriais de demonstração, é possível utilizar resíduos de *Paulownia Tomentosa* e resíduos de tabaco, como biomassa alternativa (*Romanía et al., 2019*).

Num outro estudo, *Schneider et al., (2020)* (Opção B) combinaram uma tecnologia de explosão de vapor com um tratamento biológico efetuado por lacases (25.5 h). Após este pré-tratamento combinado, seguiram-se uma hidrólise enzimática (72 h) e uma fermentação (24 h) realizadas em separado (SHF). Para este processo de produção, o qual já é utilizado em unidades industriais construídas, é possível utilizar-se, como alternativa de matéria-prima, palha de trigo, palha de milho e biomassa de *Paulownia Tomentosa* (*Schneider et al., 2020*).

Já *Messaoudi et al., (2019)* (Opção C) também recorreram a resíduos de eucalipto e efetuaram em separado (SHF) uma hidrólise enzimática (48,17 h) e a fermentação (24 h), contudo, optaram por combinar um tratamento de ácido sulfúrico com um tratamento de hidróxido de sódio na primeira etapa da produção (15 h). No entanto, segundo o estudo efetuado apenas para os sete resíduos promissores estudados anteriormente, para esta opção tecnológica não é possível utilizar outro resíduo como alternativa de produção. Em contrapartida, a tecnologia de produção utilizada

por estes investigadores é também utilizada em unidades industriais construídas (*Messaoudi et al., 2019*).

No caso de *Messaoudi et al., (2015)* (Opção D), estudou-se a aplicação de uma DIC para pré-tratar resíduos de eucalipto (74.1 h), seguida de uma hidrólise enzimática (48.167 h) e de uma fermentação (24 h) efetuadas separadamente (SHF). À semelhança de *Messaoudi et al., (2019)*, para esta opção tecnológica também não é possível utilizar um resíduo alternativo. Não obstante, ao contrário do que sucede no estudo anterior, este processo de produção ainda é operado à escala laboratorial (*Messaoudi et al., 2015*).

No que se refere a resíduos de *Paulownia Tomentosa*, *Domínguez et al., (2017)* estudaram duas abordagens tecnológicas distintas, ambas recorrendo a um pré-tratamento de autohidrólise (100h). Por um lado, analisou-se o processo de produção, caso a hidrólise enzimática (72 h) e a fermentação (48 h) fossem realizadas em separado (Opção E). Por outro lado, avaliou-se o processo de fabrico (Opção F), se a hidrólise enzimática e a fermentação decorressem em simultâneo (48 h). De notar que se verificou que, tanto a estratégia SHF, como a estratégia SSF, podem utilizar resíduos de eucalipto e de milho como matéria-prima alternativa e encontram-se em fase de experimentação em unidades industriais de demonstração (*Domínguez et al., 2017*).

*Del Río et al., (2020)* (Opção G) investigaram também a potencialidade de um pré-tratamento de autohidrólise em resíduos de *Paulownia Tomentosa*, mas combinado com um pré-tratamento organosolv de etanol/água (4.33 h). Na sequência do pré-tratamento combinado, os investigadores optaram por implementar uma pré-sacarificação seguida de uma sacarificação e uma fermentação em simultâneo (32 h). Constatou-se que este processo de produção não foi aplicado a nenhum dos outros resíduos considerados como promissores para a produção de Bioetanol 2G e que, por enquanto, ainda só é implementado em unidades industriais de demonstração (*Del Río et al., 2020*).

*Domínguez et al., (2020)* foram mais longe e compararam duas abordagens tecnológicas que utilizam uma autohidrólise, seguida de uma hidrólise enzimática (33 h) e de uma fermentação (24 h) realizadas em separado (SHF), para produzir Bioetanol através de resíduos de *Paulownia Tomentosa*. A diferença entre as opções reside no pré-tratamento, pois num processo é efetuado um estágio de autohidrólise (2 h) e no outro processo são realizados dois estágios de autohidrólise (2.33 h). O processo de apenas um estágio (Opção H) é compatível com resíduos de eucalipto, enquanto o processo de dois estágios (Opção I) é compatível com resíduos de milho, sendo ambos são apenas operados em unidades industriais de demonstração (*Domínguez et al., 2020*).

Quanto à opção tecnológica estudada para resíduos de castanha, *Morales et al., (2018)* (Opção J) foi utilizado um pré-tratamento de hidróxido de sódio (0.5 h), seguido de uma configuração SSF (48 h). Esta abordagem de produção não foi estudada para outro tipo de biomassa, pelo que se

desconhece a existência de resíduos alternativos para este processo de fabrico. Todavia, trata-se de um processo de produção que já é operado em unidades industriais construídas (*Morales et al., 2018*).

Relativamente à opção que recorre a palha de trigo, *Hasanly et al., (2018)* (Opção K) avaliaram a implementação de uma biorrefinaria de Bioetanol que utiliza uma explosão de vapor (estimada em 0.17 h) seguida de uma sacarificação e uma co-fermentação simultâneo, ou seja, seguida de uma configuração SSCF (estimada em 15 h). Para este processo produtivo parece não ser possível utilizar outro tipo de resíduo, senão a palha de trigo, apesar de já ser operado em unidades industriais construídas (*Hasanly et al., 2018*).

Já a tecnologia de produção testada por *Braide et al., (2016)* (Opção L), a qual utiliza resíduos de milho, diz respeito a um pré-tratamento com ácido sulfúrico (120.75 h), seguido de uma hidrólise enzimática (0.5 h) e de uma fermentação (120 h) efetuadas sequencialmente (SHF). Sabe-se que esta abordagem de produção é compatível com resíduos de eucalipto, com resíduos de *Paulownia Tomentosa* e com resíduos de tabaco, e que já é utilizada em unidades industriais construídas (*Braide et al., 2016*).

*Lara-Serrano et al., (2018)* implementaram dois processos de produção de Bioetanol, à escala laboratorial, através de palha de cevada. Em ambos os processos, foi efetuado um pré-tratamento (7.5 h) com 2 líquidos iónicos, designadamente o 1-etil-3-metil acetato de imidazólio e o 1-etil-3-metil cloreto de imidazólio. Enquanto num dos processos a configuração de fermentação utilizada foi a SSF (72 h) - Opção M - no outro a estratégia adotada foi PSSF (96 h) – Opção N. No entanto, constata-se que, em ambos os casos, não existem resíduos alternativos à palha de cevada (*Lara-Serrano et al., 2018*).

No que concerne às opções tecnológicas com resíduos de tabaco, *Sarbishei et al., (2020)* (Opção Q) aplicaram um pré-tratamento com hidróxido de sódio diluído (28 h), seguido de uma hidrólise enzimática (72 h) e de uma fermentação (36 h) realizadas isoladamente (SHF). Este processo pode utilizar igualmente resíduos de eucalipto e resíduos de trigo para produzir Bioetanol e já se encontra implementado em unidades industriais construídas (*Sarbishei et al., 2020*).

De notar que *Yuan et al., (2019)* implementaram exatamente o mesmo processo de produção que *Sarbishei et al., (2020)*, mas as etapas do pré-tratamento (313 h) e da fermentação alcoólica foram mais morosas (72 h) – Opção O. Adicionalmente, *Yuan et al., (2019)* avaliaram também a potencialidade de um pré-tratamento a vapor catalisado por ácido (336.33 h), seguido de uma hidrólise enzimática (72 h) e de uma fermentação (72 h) efetuadas separadamente (SHF) – Opção P. Para esta segunda opção tecnológica estudada por *Yuan et al., (2019)*, a qual também já é

utilizada em unidades industriais construídas, é possível utilizar resíduos de trigo como alternativa aos resíduos de tabaco (Yuan *et al.*, 2019).

Nas tabelas 11, 12 e 13 encontra-se apresentado o desempenho de cada uma das opções em análise no que respeita ao descritor “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e ao critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”.

**Tabela 11:** Desempenho dos Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos florestais selecionados anteriormente nos critérios “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”.

<b>Opção</b>	<b>Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção (%)</b>	<b>Necessidade de Operações de Neutralização e de Lavagem</b>	<b>Necessidades Energéticas</b>	<b>Valorização de Subprodutos do Processo de Produção</b>
<b>A</b>	99	Não Necessário	Reduzidas	Lenhina e Xilose
<b>B</b>	82.55	Não Necessário	Elevadas	Sem Valorização
<b>C</b>	36.40	Necessário	Elevadas	Vanilina e Xilitol
<b>D</b>	38.9	Não Necessário	Elevadas	Sem Valorização
<b>E</b>	100	Não Necessário	Elevadas	Xilooligossacáridos
<b>F</b>	95	Não Necessário	Reduzidas	Xilooligossacáridos
<b>G</b>	100	Não Necessário	Reduzidas	Derivados da Hemicelulose e de Lenhina
<b>H</b>	82.6	Não Necessário	Elevadas	Lenhina
<b>I</b>	100	Não Necessário	Reduzidas	Lenhina

**Tabela 12:** Desempenho dos Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos agrícolas selecionados anteriormente nos critérios “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”.

<b>Opção</b>	<b>Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção (%)</b>	<b>Necessidade de Operações de Neutralização e de Lavagem</b>	<b>Necessidades Energéticas</b>	<b>Valorização de Subprodutos do Processo de Produção</b>
<b>J</b>	97	Necessário	Reduzidas	Lenhina
<b>K</b>	95	Não Necessário	Reduzidas	Lenhina
<b>L</b>	6.17	Necessário	Elevadas	Sem Valorização
<b>M</b>	97	Necessário	Reduzidas	Sem Valorização
<b>N</b>	97	Necessário	Reduzidas	Sem Valorização

**Tabela 13:** Desempenho dos Processos de Produção de Bioetanol 2G a partir dos resíduos de Tabaco, igualmente selecionados anteriormente, nos critérios “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”.

<b>Opção</b>	<b>Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção (%)</b>	<b>Necessidade de Operações de Neutralização e de Lavagem</b>	<b>Necessidades Energéticas</b>	<b>Valorização de Subprodutos do Processo de Produção</b>
<b>O</b>	72.7	Necessário	Elevadas	Sem Valorização
<b>P</b>	70.6	Necessário	Elevadas	Sem Valorização
<b>Q</b>	97	Necessário	Elevadas	Biomassa fúngica para produzir óleos e adsorventes



Face aos resultados obtidos na figura 42, o *software* multicritério de avaliação determinou que a opção tecnológica mais atrativa é a opção A, seguida pela opção K e pela opção I.

Segundo o M-MACBETH, as opções C, D e L encontram-se abaixo das expectativas do decisor [*Tudo Inf*], dado apresentarem pontuações globais negativas, não sendo, deste modo, processos de produção apropriados para o efeito.

Uma análise mais profunda de figura 42 revela que a opção K, a qual ficou colocada em 2ª lugar pelo *software*, apresentou uma maior pontuação nos critérios “Tempo de Pré-Tratamento” e “Estado de Implementação da Tecnologia no Mercado” do que a opção A, obtendo igual pontuação que esta nos critérios “Tempo da Configuração de Fermentação e Hidrólise Utilizada” e “Sustentabilidade do Processo de Produção”. É também possível constatar pela observação da figura 42 que a opção I apresentou maior pontuação no critério “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção” do que as opções A e K, bem como uma maior pontuação no critério “Número de resíduos alternativos para o mesmo processo de Produção” do que a opção K e igual pontuação que a opção A no critério “Estado de Implementação da Tecnologia no Mercado”.

Adicionalmente, verifica-se que as opções A, K, I, F e G representam os processos de produção mais sustentáveis, de entre as alternativas em estudo, tendo obtido a pontuação máxima no critério “Sustentabilidade do Processo de Produção”. Pelo contrário, as opções C, L e Q representam os processos de produção menos sustentáveis.

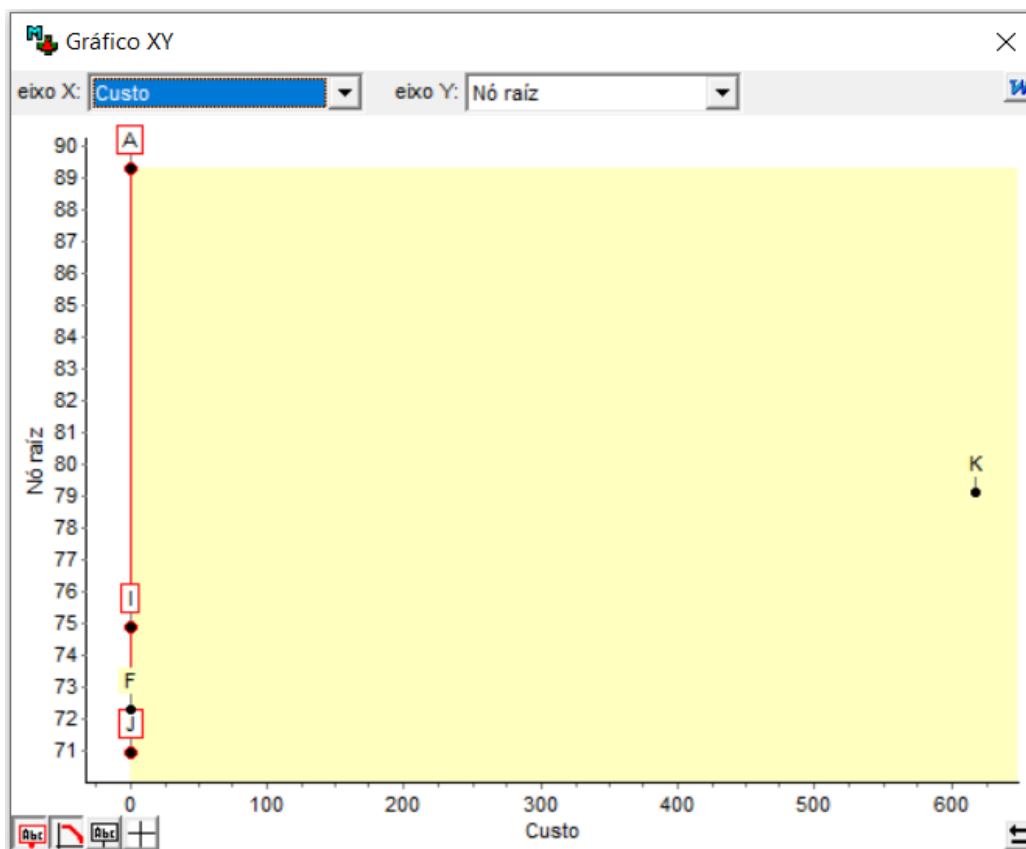
De notar também que as opções mais morosas foram as opções O, P e L, tendo obtido as piores pontuações em ambos os critérios associados à Celeridade do Processo de Produção. No que diz respeito ao critério “Tempo de Pré-Tratamento”, a opção melhor pontuada foi a opção K, seguida, por muito perto, pela opção J. De um modo geral, para este critério, as opções em estudo obtiveram pontuações elevadas e algumas excederam inclusivamente as expectativas do decisor, apresentando pontuações superiores a 100 pontos [*Tudo Sup*]. Quanto ao critério “Tempo da Configuração de Fermentação e Hidrólise Utilizada”, as opções mais bem posicionadas foram as opções A e K. Contrariamente ao que se verificou para o critério anterior, as pontuações para este critério não foram tão satisfatórias, apresentando resultados mais baixos.

Em termos de flexibilidade, constata-se que as opções B e L apresentam as pontuações mais elevadas no critério “Número de resíduos alternativos para o mesmo processo de Produção”, enquanto as opções K, J, G, M, N, C e D apresentam as pontuações mais baixas.

Já no critério “Estado de Implementação da Tecnologia no Mercado”, é possível verificar que as opções D, M e N apresentam as piores pontuações, ao passo que as opções K, J, Q, B, O, P, C, e L encontram-se no topo da classificação.

No que respeita ao critério “Rendimento em Bioetanol da Tecnologia de Produção”, enquanto as opções E, G e I são as mais bem classificadas, as opções C, D e L, pelo contrário, são aquelas que se encontram mais mal posicionadas em termos de pontuação.

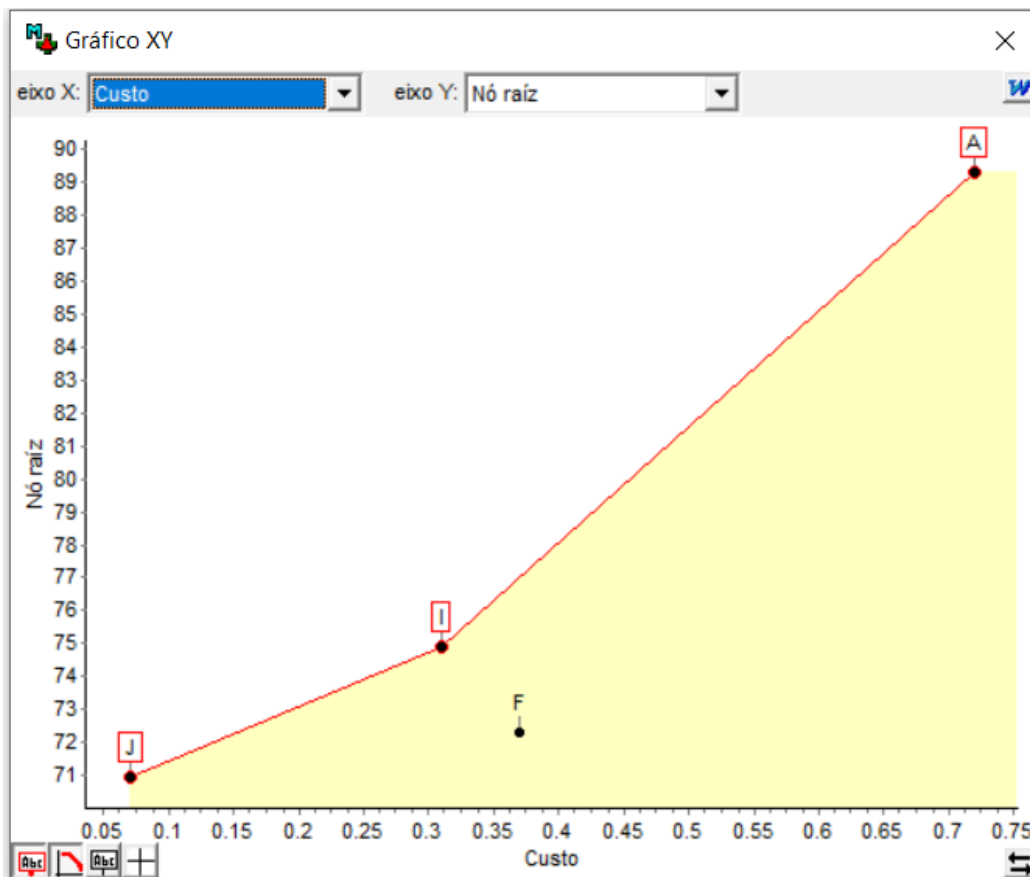
Por último, procedeu-se, de modo muito sumário, dado não constituir objetivo deste estudo, a uma pesquisa ao mercado dos preços dos reagentes, solventes, enzimas e meios de cultura celular envolvidos nos processos de produção mais bem pontuados no 2º Modelo de Avaliação Multicritério (A, K, I, F e J), apenas com vista à construção do gráfico custo-benefício gerado pelo *software* M-MACBETH, o qual é possível observar na figura 43.



**Figura 43:** Gráfico Custo-Benefício efetuado pelo software M-MACBETH para as opções mais bem pontuadas do 2º Modelo de Avaliação Multicritério.

Verifica-se que as opções F e K não se encontram destacadas sobre a fronteira de eficiência, a qual se encontra representada a vermelho no gráfico constante da figura 43. Com efeito, estas

opções, ao contrário do que sucede com as opções J, I e A, não apresentam custos aceitáveis face aos benefícios decorrentes das suas respetivas tecnologias de produção, pelo que não são consideradas opções eficientes. Deste modo, as opções F e K não são consideradas atrativas para um potencial investidor. A figura 44 mostra o mesmo gráfico, mas apenas para as opções eficientes, ou seja, as opções J, I e A.



**Figura 44:** Gráfico Custo-Benefício efetuado pelo software M-MACBETH apenas com as opções eficientes.

Assim sendo, efetuou-se uma estimativa sucinta dos custos de produção por litro de Bioetanol, para as opções estudadas no 2.º Modelo de Avaliação Multicritério, tomando como base de cálculo os dados fornecidos pela literatura objeto de revisão bibliográfica e o preço no mercado do setor dos reagentes, solventes, enzimas e meios de cultura celular envolvidos nos processos de produção. Estimou-se um custo de produção aproximado de 0,07 €/L para a opção J, de 0,31 €/L para a opção I e de 0,72 €/L para a opção A. Afigura-se que estes valores justificam um estudo futuro aprofundado sobre o custo-benefício associado à utilização destas tecnologias, dado serem valores bastante competitivos com os preços por litro da gasolina.

Analisando o gráfico da figura 44 e, tendo como base os resultados obtidos anteriormente, pode-se observar quais as opções eficientes do ponto de vista custo-benefício e ainda visualizar a fronteira de eficiência. Todas as opções consideradas de eficientes se encontram sobre a fronteira eficiente. Assim, e tendo em consideração a análise efetuada, pode-se verificar que as opções J, I e A se encontram sobre a fronteira eficiente, pelo que todas correspondem a opções não dominadas do ponto de vista de custo-benefício. É possível observar que a opção A é aquela que oferece o processo de produção com o maior benefício tecnológico. No entanto, também é aquela que oferece maiores custos entre as três opções consideradas eficientes. Por outro lado, a opção J, apesar de ser a opção que implica menores custos, é aquela que oferece o processo de produção com o menor benefício tecnológico entre estas mesmas três opções. Não obstante, estas três opções poderão ser todas atrativas e a decisão sobre qual das três opções deverá ser a melhor escolha, passa por saber quanto é que se está disposto a pagar a mais por cada ponto de benefício extra.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

### 6.1 Conclusões

Em Portugal, a produção de Bioetanol 2G, em larga escala, ainda é uma realidade distante do nosso horizonte quotidiano e longo e trabalhoso é o caminho a percorrer, não apenas porque o nosso país é muito dependente do comodismo dos combustíveis fósseis, mas sobretudo, porque a maior parte dos processos de produção atualmente implementados e em investigação para este propósito, a nível internacional, são pouco maduros.

A fim de encurtar essa distância, bem como de sensibilizar e incentivar futuros investigadores e interessados em percorrer também este caminho, elaborou-se este estudo, o qual procurou avaliar a atratividade de diferentes tipos de resíduos florestais e agrícolas gerados em território nacional, bem como os benefícios e fragilidades das suas respetivas tecnologias de processamento, com vista à produção de Bioetanol 2G.

Uma das principais motivações para a realização deste trabalho consistiu em explorar os vários tipos de resíduos florestais e agrícolas existentes em Portugal com o principal objetivo de poder identificar quais os que se manifestam mais promissores para a produção de Bioetanol de segunda geração.

Para tal, explorou-se uma vasta gama de resíduos de origem agrícola e florestal, incluindo também resíduos que não têm até à data vindo a ser reconhecidos com potencial para a produção de Bioetanol de segunda geração, mas que, de alguma forma, poderão vir a ser passíveis de ser reconhecidos com potencial para esse efeito.

Um aspeto inovador deste trabalho residiu no facto de o mesmo não se limitar a fazer uma síntese dos estudos já existentes nesta área com um futuro tão promissor, mas, antes de mais, procurar colocar o foco em todos os resíduos e todas as possibilidades de utilização desses resíduos em Portugal, de forma a não descartar qualquer tipo de possibilidade.

Uma outra forte motivação que levou à elaboração deste trabalho prendeu-se com a praticamente inexistente produção de Bioetanol 2G em Portugal, pelo que a realização deste trabalho, explorando as várias possibilidades de valorização de recursos como os florestais e agrícolas para a produção de Bioetanol 2G constitui uma mais-valia para a investigação deste tópico.

Assim, para a realização deste trabalho, uma primeira fase consistiu numa revisão bibliográfica aprofundada relativa aos processos de produção de Bioetanol de segunda geração. Foram descritos os principais processos de produção e foram identificados os respetivos pontos fortes e pontos fracos dos principais tipos de resíduos. Foi feita uma análise do potencial dos resíduos agrícolas e florestais para a produção de Bioetanol 2G.

De forma a fazer uma análise dos principais tipos de resíduos florestais e agrícolas e avaliar quais os resíduos mais promissores para a produção de Bioetanol 2G, foi decidido utilizar-se metodologias multicritério de apoio à decisão (MMAD), uma vez que o problema de avaliação e de seleção dos resíduos mais promissores pode ser encarado como um problema multicritério, no qual se possui um conjunto de opções em análise (*i.e.*, resíduos florestais e agrícolas) que vão ser analisados, considerando para tal um conjunto de critérios de avaliação.

A utilização do método MACBETH mostrou-se adequado para o problema em análise, uma vez que o método requer simplesmente a utilização de juízos semânticos para proceder à avaliação dos vários resíduos, segundo uma multiplicidade de critérios.

O uso do método MACBETH através do *software* M-MACBETH foi determinante para a concretização deste objetivo, na medida em que, com base numa grande diversidade de critérios e em juízos de valor que refletem as preferências, as necessidades e o grau de exigência e de rigor utilizados, permitiu, num primeiro momento, selecionar os resíduos de biomassa mais promissores, a saber resíduos de eucalipto, de *Paulownia Tomentosa*, de tabaco, de castanha, de milho, de trigo e de cevada; num segundo momento, determinar o processo de produção mais atrativo do ponto de vista tecnológico, designadamente o processo que, partindo de resíduos de eucalipto, produz Bioetanol através de um pré-tratamento Organossolv de etanol/água, seguido de uma configuração SSF; e num terceiro e último momento, efetuar uma análise custo-benefício, suportada numa breve estimativa dos custos de produção das diversas opções tecnológicas em estudo, a fim de eleger a opção mais promissora, ou seja, aquela que concilia o maior benefício com o menor custo. As três opções que se encontram sobre a fronteira eficiente são promissoras. Assim, as opções a considerar serão a opção A (processo que, partindo de resíduos de eucalipto,

produz Bioetanol através de um pré-tratamento Organossolv de etanol/água, seguido de uma configuração SSF), a opção I (processo que, partindo de resíduos de *Paulownia Tomentosa*, produz Bioetanol através de um pré-tratamento de Autohidrólise com dois estágios, seguido de uma configuração SHF) e ainda a opção J (processo que, partindo de resíduos de castanha, produz Bioetanol através de um pré-tratamento alcalino de hidróxido de sódio, seguido de uma configuração SSF).

## 6.2 Perspetivas Futuras

A título de perspetivas futuras cumpre dizer que, seria, porventura, de adotar uma política de reflorestação que tivesse em linha de conta não apenas o eucalipto, mas também outras árvores geradoras de resíduos com elevado potencial para a produção de Bioetanol, designadamente a *Paulownia Tomentosa*, conforme os resultados da análise custo-benefício efetuada.

Uma outra nota para a necessidade de estudar e adotar novas tecnologias de destoxificação, bem como para a necessidade de otimizar as existentes, por forma a que as mesmas sejam implementadas no processo de produção com redução dos inerentes custos, sem que este processo se torne excessivamente oneroso e tais tecnologias sejam afastadas.

Importante seria também, o reforço do papel das entidades públicas, em especial das autarquias locais pela proximidade às respetivas populações, na adoção de políticas de recolha, quantificação e valorização de resíduos agrícolas, florestais e urbanos que possam ser direcionados para biorrefinarias e utilizados como matéria-prima no processo de produção de Bioetanol, contribuindo para o incremento da economia circular, ao invés de serem incinerados, como muitas vezes sucede.

Não menos importante seria apostar numa investigação que incidisse no estudo da potencialidade de utilização recíproca dos resíduos provenientes da atividade das diversas e diferentes unidades empresariais, apostando na existência de sinergias, com consequências na redução dos respetivos custos de produção e num acréscimo significativo da competitividade num mercado que se pretende que promova uma economia circular, em prole da tão desejada sustentabilidade.

A publicação de legislação que viesse regular, desburocratizar, desmaterializar e incentivar do ponto de vista fiscal este intercâmbio serviria de catalisador para potenciar esta transferência de sinergias.

Uma nota para a necessidade de cuidar pela não utilização das palhas dos cereais (milho, trigo e cevada), os quais constituem um alimento para o gado. Sendo Portugal um país com registo de elevada produção de gado, o qual é essencial para a alimentação humana, não será aconselhável a utilização de palhas de cereais como matérias-primas de segunda geração, pois tal afetaria o setor alimentar e comprometeria o objetivo último da utilização de biocombustíveis de 2.<sup>a</sup> Geração em detrimento dos biocombustíveis de 1.<sup>a</sup> Geração, na medida em que a alimentação do Homem acabaria por ser afetada.



Finalmente, seria interessante efetuar um estudo aprofundado sobre os custos associados a cada uma das etapas do processo de produção, procedendo a um análise custo-benefício aprofundada.

Espera-se que estas questões e outras que lhe sejam conexas possam vir a dar continuidade ao presente estudo num futuro próximo, pois cabe à ciência e à engenharia abrir caminho para a mudança.

# BIBLIOGRAFIA

Abengoa Bioenergy, <https://www.energy.gov/lpo/abengoa-bioenergy>, consultado em 5 de junho de 2021

Abreu, M., Reis, A., Moura, P., Fernando, A. L., Luís, A., Quental, L., Patinha, P., & Gírio, F. (2020). *Evaluation of the potential of biomass to energy in Portugal: conclusions from the CONVERTE Project*. *Energies*, 13(4), 937, <http://dx.doi.org/10.3390/en13040937>.

Abreu, M. J. (2021). *A cultura do Canhamo. Portugal*, Direção Regional da Agricultura e Pescas do Norte, Ministério da Agricultura, Mar, Ambiente e Ordenamento do Território. <http://www.drapn.minagricultura.pt/drapn/conteudos/producaoagricola/ACulturadoCanhamo.pdf>, consultado em 3 de abril de 2021

Aguilar DL, Rodríguez-Jasso RM, Zanuso E, Lara-Flores AA, Aguilar CN, Sanchez A., Kumar S & Sani RK (2018). *Operational strategies for enzymatic hydrolysis in a biorefinery BT - biorefining of biomass to biofuels: opportunities and perception Cham*, Springer International Publishing; 2018. p.223–48, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4_10)

Aikawa, S., Baramée, S., Semsathanaswadi, J., Thianheng, P., Tachaapaikoon, C., Shikata, A., Waeonukul, R., Pason, P., Ratanakhanokchai & K., Kosugi, A. (2018). *Characterization and high-quality draft genome sequence of Herbivorax sac-cincola A7, an anaerobic, alkaliphilic, thermophilic, cellulolytic, and xylanolytic bacterium*. *Syst. Appl. Microbiol.* 41 (4), p.261 e 269, <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2018.01.010>.

Akbarian-Saravi, N, Mobini, M & Rabbani, M (2020) *Development of a comprehensive decision support tool for strategic and tactical planning of a sustainable bioethanol supply chain: real case study, discussions, and policy implications*. *J Clean Prod* 244:11887, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118871>

Ali SS, Nugent B, Mullins E & Doohan FM. (2016). *Fungal-mediated consolidated bioprocessing: the potential of Fusarium oxysporum for the lignocellulosic ethanol industry*. *AMB Express* 2016; 6:13, <https://doi.org/10.1186/s13568-016-0185-0>.

Alio, Maarouf Abdou, Tugui, Oana-Cristina, Vial, Christophe & Pons, Agnès (2019). *Microwave-assisted Organosolv pretreatment of a sawmill mixed feedstock for bioethanol production in a wood biorefinery*, *Bioresource Technology*, Volume 276, março 2019, p. 170-176, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.078>

Asad, Mohammad, Menana, Zahra, Ziegler-Devina, Isabelle, Valérie Bert, Chalot, Michel RolfHerzige, Menchd, Michel & Brossea, Nicolas (2017). *Pretreatment of trace element-enriched biomasses grown on phytomanaged soils for bioethanol production* *Industrial Crops and Products*, *Industrial Crops and Products* Volume 107, 15 novembro 2017, p. 63-72, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.028>

Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, <https://apetro.pt>, consultado em 5 de junho de 2021

Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis, [appb.pt](http://appb.pt), consultado em 3 de abril de 2021

Avci, A, Saha, BC, Kennedy, GJ & Cotta, MA. (2013). *High temperature dilute phosphoric acid pretreatment of corn stover for furfural and ethanol production*. *Ind Crops Prod* 2013; 50:478–84, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.055>.

Bacovsky, D, Ludwiczek, N, Ognissanto, M & Wörgetter, M (2013). Status of advanced biofuels demonstration facilities in 2012: a report to IEA Bioenergy Task 39, [http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2013/12/2013\\_Bacovsky\\_Status-of-Advanced-Biofuels-Demonstration-Facilities-in-2012.pdf](http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2013/12/2013_Bacovsky_Status-of-Advanced-Biofuels-Demonstration-Facilities-in-2012.pdf)

Balat, M. (2011). *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review*. *Energy Convers. Manag.* 2011, volume 52, p. 858–875, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.013>

Bambuparque. (2021), <https://bambuparque.pt/> consultado em 3 de abril de 2021

Bana e Costa, C. A., Corrêa, E. C., de Corte, J.-M., & Vansnick, J.-C. (2002). *Facilitating bid evaluation in public call for tenders: a socio-technical approach*. *Omega*, 30(3), p.227-242, [http://dx.doi.org/10.1016/S0305-0483\(02\)00029-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0305-0483(02)00029-4).

Bana e Costa, C. A., de Corte, J.-M., & Vansnick, J.-C. (2011). MACBETH (Measuring Attractiveness by a Categorical Based Evaluation Technique). In J. J. Cochran, L. A. Cox Junior, P. Keskinocak, J. P. Kharoufeh & J. C. Smith (Eds.), *Wiley Encyclopedia of Operations Research and Management Science* (p. 2945-2950). New York: John Wiley & Sons, <http://dx.doi.org/10.1002/9780470400531.eorms0970>.

Bana e Costa, C. A., & Vansnick, J.-C. (1999). The MACBETH approach: basic ideas, software, and an application. In N. Meskens & M. Roubens (Eds.), *Advances in decision analysis* (Mathematical Modelling: Theory and Applications, No. 4). Dordrecht: Springer, [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-0647-6\\_9](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-0647-6_9).

Battista, Federico, Mancini, Giuseppe, Ruggeria, Bernardo & Fino, Debora (2016). *Selection of the best pretreatment for hydrogen and bioethanol production from olive oil waste products*. *Renewable Energy*, Volume 88, abril 2016, p. 401-407, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.055>

Betarenewables. Crescentino, <http://www.granbio.com.br/parceiros/beta-renewables/> consultado em 5 de junho de 2021

Bio-based Industries Consortium – BIC. (2018). *Mapping the potential of Portugal for the bio-based industry*. Brussels, <https://www.apren.pt/contents/publicationsothers/mapping-the-potential-of-portugal-for-the-bio-base-industry.pdf> consultado em 3 de abril de 2021

Bioflex, <http://www.granbio.com.br/conteudos/bioflex-biocombustiveis/#> consultado em 5 de junho de 2021

BNEF *Electric Vehicles to Be 35% of Global New Car Sales by 2040* (2016), <http://about.bnef.com/press-releases/electric-vehicles-to-be-35-of-global-new-car-sales-by-2040/>, consultado em 3 de abril de 2021

Boyce, A. & Walsh, G., (2018). *Cellulolytic and xylanolytic enzymes of thermophiles for the production of renewable biofuels*. *Renew. Energy* (in press), <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.100>.

- Braide, W, Kanu, I.A., Oranusi U.S. & Adeleye, S.A. (2016). Production of Bioethanol from agriculture waste, Department of Microbiology, Federal University of Technology, P.M.B 1526, Owerri, Imo State, Nigeria, <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i2.14>
- Branco, R. H. R., Serafim, L. S., & Xavier, A. M. R. B. (2018). *Second generation bioethanol production: on the use of pulp and paper industry wastes as feedstock*. Fermentation, 5(1), 4, <http://dx.doi.org/10.3390/fermentation5010004>.
- Brans, J. P. (1982). L' Ingénierie de la décision: élaboration d'instrument d'aide à la décision: méthode PROMETHEE. In R. Nadeu & M. Landry (Eds.), *L'aide à la décision: nature, instruments et perspectives d'avenir*. Québec: Les Presses de l'Université Laval.
- Burniol-Figolsa, Anna, Ceniana, Katarzyna, Skiadas, Ioannis V. & Gavalab, Hariklia N. (2016). *Integration of chlorogenic acid recovery and bioethanol production from spent coffee grounds*. Biochemical Engineering Journal, Volume 116, 15 dezembro 2016, p.54-64, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.04.025>
- Büyüközkan, Gülçin & Güteryüz, Sezin (2016) *An integrated DEMATEL-ANP approach for renewable energy resources selection in Turkey*, International Journal of Production Economics, Volume 182, dezembro de 2016, p.435-448, <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2016.09.015>
- Cardona C, Quintero J & Paz I. *Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives*. (2010). Bioresour Technol 2010; 101:4754–66, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.097>.
- Carrillo-Nievesa, Danay, Alanísa, Magdalena J. Rostro, Quiroza, Reynaldo de la Cruz, Ruizb, Héctor A., Iqbala, Hafiz M.N & Parra-Saldívar, Roberto (2019). *Current status and future trends of bioethanol production from agroindustrial wastes in Mexico*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, <https://doi.org/10.1016/>
- Casabar, J.T., Unpaprom, Y. & Ramaraj, R. (2019). *Fermentation of pineapple fruit peel wastes for bioethanol production*. Biomass Conv. Bioref. 9, p.761–765 (2019), <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00436-y>
- Chen H & Fu X. (2016). *Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass*. Renew Sustain Energy Rev 2016; 57:468–78, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.069>.
- Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H. & Han, S. (2017). *A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals*. Process Technol. 2017, 160, p.196–206.
- Choi, Seong , Kim, Young Gyu, & Baea, Hyeun-Jong (2015). *Soybean waste (okara) as a valorization biomass for the bioethanol production*. Energy, Volume 93, Part 2, 15 dezembro 2015, p. 1742-1747, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.093>
- Chovau S, Degrauwe D & Van Der Bruggen B. (2013). *Critical analysis of techno-economic estimates for the production cost of lignocellulosic bioethanol*. Renew Sustain Energy Rev 2013; 26:307–21, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.064>.
- Clementz, Adriana L., Manuale, Debora, Sanchez, Esteban, Vera, Carlos & Yori, Juan C. (2019). *Use of discards of bovine bone, yeast and carrots for producing second generation bioethanol*, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Volume 22, novembro 2019, 101392, <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101392>

Comaniță, Elena-Diana., Ghinea, Cristina., Hlihor, Raluca Maria., Simion, Isabela Maria., Smaranda, Camelia., Favier, Lidia., Roșca, Mihaela., Gostin, Irina & Gavrilesco, Maria (2015). *Challenges and opportunities in Green Plastics: An Assessment Using the ELECTRE Decision-Aid Method*, Environmental Engineering and Management Journal, Março de 2015, Volume 14, Nº. 3, p.689-702, [http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol14/no3/full/25\\_967\\_Comanita\\_14.pdf](http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol14/no3/full/25_967_Comanita_14.pdf)

Comelli, R.N., Lisandro G. Seluy, María T. Benzzo & Miguel A. Isla (2020). *Combined Utilization of Agro-Industrial Wastewaters for Non-lignocellulosic Second-Generation Bioethanol Production*. *Waste Biomass Valor* 11, p.265–275, <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0391-x>

Curbelo-Hernández, C., Véliz-Lorenzo, E. & Martínez, José Ma. Ameneiros (2019). *Alternative pretreatments of rice and tobacco wastes for the production of fermentable sugars* *Pretratamientos alternativos de residuos de arroz y tabaco para la obtención de azúcares fermentables*, Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, No.91, p. 24-30, <https://doi.org/10.17533/udea.redin.n91a03>

Cutzu, Raffaella & Bardi, Laura (2017). *Production of Bioethanol from Agricultural Wastes Using Residual Thermal Energy of a Cogeneration Plant in the Distillation Phase*, CREA-IT Council for Agricultural Research and Economics, - Research Centre for Engineering and Agro-Food Processing, USSA Turin, Area di Ricerca di Torino, Strada delle Cacce, 73, 10135 Turin, Italy, *Fermentation* 2017, 3(2), 24, <https://doi.org/10.3390/fermentation3020024>

Dadi, D., Beyene, A., Simoens, K. J., Soares, M. M., Demeke, J. M., Thevelein, K. Bernaerts, P. Luis & B. Van der Bruggen (2018). *Valorization of coffee byproducts for bioethanol production using lignocellulosic yeast fermentation and pervaporation*. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15, p.821–832 (2018), <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1440-x>

Debbarma, Bishop., Chakraborti, Prasun., Bose, Probir Kumar., Deb, Madhujit. & Banerjee, Rahul (2017). *Exploration of PROMETHEE II and VIKOR methodology in a MCDM approach for ascertaining the optimal performance-emission trade-off vantage in a hydrogen-biohol dual fuel endeavour*, *Fuel*, Volume 210, 15 de dezembro 2017, p. 922-935, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.016>

Del Río, Pablo G., Domínguez, Viana D., Domínguez, Elena, Gullón, Patricia, Gullón, Beatriz, Garrote, Gil & Romaní, Aloia (2020). *Comparative study of biorefinery processes for the valorization of fast-growing Paulownia wood*, *Bioresource Technology*, Volume 314, outubro 2020, 123722, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123722>

Domínguez, Elena., Nóvoa, Tamara., del Río, Pablo G., Garrote, Gil. & Romaní, Aloia (2020). *Sequential two-stage autohydrolysis biorefinery for the production of bioethanol from fast-growing Paulownia biomass*. *Energy Conversion and Management*, Volume 226, 15 dezembro 2020, p.113-517, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113517>

Domínguez, Elena., Romanía, Aloia., Domingues, Lucília & Garrotea, Gil (2017). *Evaluation of strategies for second generation bioethanol production from fast growing biomass Paulownia within a biorefinery scheme*. *Applied Energy*, Volume 187, 1 fevereiro 2017, p.777-789, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.114>

Donato, Paola Di, Finore, Ilaria, Poli, Annarita, Nicolaus, Barbara & Lama, Licia (2019). *The production of second generation bioethanol: The biotechnology potential of thermophilic bacteria*, *Journal of Cleaner Production*, Volume 233, 1 outubro 2019, p.1410-1417, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.152>

Dos Santos, L.V., de Barros Grassi, M.C., Gallardo, J.C.M., Pirolla, R.A.S., Calderón, L.L., de Carvalho-Netto, O.V., Parreiras, L.S., Camargo, E.L.O., Drezza, A.L. & Missawa, S.K. (2016). *Second-generation ethanol: The need is becoming a reality*. Ind. Biotechnol. 2016, 12, p.40–57

Eckard, A.D., Muthukumarappan, K. & Gibbons, W. (2013). *Enzyme recycling in a simultaneous and separate saccharification and fermentation of corn stover: a comparison between the effect of polymeric micelles of surfactants and polypeptides*. Bioresour Technol, 132 (2013), p. 202-209

Edwards, W. (1977). *How to use multiattribute utility measurement for social decision making*. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, v. SMC-7, n. 5, p. 326-340, 1977

Efeovbokhan, V. E., Egwari, L., Alagbe, E. E., Adeyemi, J. T., & Taiwo, O. S. (2019). *Production of bioethanol from hybrid cassava pulp and peel using microbial and acid hydrolysis*. BioRes. 14(2), p.2596-2609

Eichler, P., Santos, F., Toledo, M., Zerbin, P., Schmitz, G., Alves, C., Ries, L. & Gomes, F. (2015). *Biomethanol Production Via Gasification of Lignocellulosic Biomass*. Química Nova

Elemike, Elias Emeka, Oseghale, Ojiefoh Charles & Okoye, Anthony C. (2015). *Utilization of cellulosic cassava waste for bioethanol production* Journal of Environmental Chemical Engineering, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 3, Issue 4, Part A, dezembro 2015, p. 2797-2800, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.021>

Enerkem Alberta Biofuels, <https://enerkem.com/media-images/enerkem-alberta-biofuels-2/> consultado em 5 de junho de 2021

ETIP Bioenergy. European technology and innovation platform. Cellulosic Ethanol, <https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/cellulosic-ethanol> consultado em 5 de junho de 2021

Fernandes, Rosette Batarida (2007), *Glossário de Termos Botânicos*, Herbário da Universidade de Coimbra, [https://www.uc.pt/herbario\\_digital/learn\\_botany/glossario](https://www.uc.pt/herbario_digital/learn_botany/glossario), consultado em 5 de junho de 2021

Ferreira, S., Monteiro, E., Brito, P., & Vilarinho, C. (2017). *Biomass resources in Portugal: current status and prospects*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 78, p.1221-1235, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.140>.

Figueira, J. É., Greco, S., & Ehrogott, M. (2005). *Multiple criteria decision analysis: state of the art surveys*. New York: Springer, <http://dx.doi.org/10.1007/b100605>

Firouzia, Saeed., Allahyari, Mohammad Sadegh., Isazadeh, Mohammadreza., Nikkiah, Amin., Haute & Sam Van (2021) *Hybrid multi-criteria decision-making approach to select appropriate biomass resources for biofuel production*, Science of The Total Environment, Volume 770, 20 maio 2021, p.144-449, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144449>

Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. (2017). Statistics, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> consultado em 3 de abril de 2021

Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. (2019). Statistics, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> consultado em 3 de abril de 2021

Fundação Francisco Manuel dos Santos. PORDATA. (2021). What are NUTS? <https://www.pordata.pt/en/What+are+NUTS> consultado em 3 de abril de 2021

Gatt E, Rigal, L & Vandenbossche, V. (2018). *Biomass pretreatment with reactive extrusion using enzymes: a review*. Ind Crops Prod 2018; 122:329–39, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.069>.

Gírio, F., (2021). *Main Challenges and Achievements on Lignocellulosic-based ethanol Biorefineries*, Head of Bioenergy & Biorefineries, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Portugal

Gonçalves, Fabiano Avelino, dos Santos, Everaldo Silvino & de Macedo, Gorete Ribeiro (2015). *Use of cultivars of low cost, agroindustrial and urban waste in the production of cellulosic ethanol in Brazil: A proposal to utilization of microdistillery*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 50, outubro 2015, p.1287-1303, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.047>

González, GE, Bernal H, Hernández, CE, Hernández, CA & Gutiérrez, G. (2016). *Uso de basidiomicetos nativos en la biotransformación del pasto buffel (Cenchrus ciliaris) para mejorar la calidad nutricional*. Rev Mex Micol 2016; 43:31-35.

Guerrero, Ana Belén, Ballesteros, Ignacio & Ballesteros, Mercedes (2018). *The potential of agricultural banana waste for bioethanol production*, Fuel, Volume 213, 1 fevereiro 2018, p.176-185, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.105>

Guerrero, Ana Belén & Muñoz, Edmundo (2018). *Life cycle assessment of second generation ethanol derived from banana agricultural waste: Environmental impacts and energy balance*, Journal of Cleaner Production, Volume 174, 10 fevereiro 2018, p. 710-717, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.298>

Gupta, V.K., Kubicek, C.P., Berrin, J.-G., Wilson, D.W., Couturier, M., Berlin, A., Filho, E.X.F. & Ezeji, T. (2016). *Fungal enzymes for bio-products from sustainable and waste biomass*. Trends Biochem. Sci. 2016, 41, p. 633–645.

Haghighi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G.H., Gholami, M. & Ardjmand, M. (2013). *Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment*. Renew. Sustain. Energy Rev. 2013, 27, p.77–93

Handler, R.M., Shonnard, D.R., Griffing, E.M, Lai, A. & I. Palou-Rivera (2016). *Life cycle assessments of ethanol production via gas fermentation: anticipated greenhouse gas emissions for cellulosic and waste gas feedstocks*, Ind. Eng. Chem. Res., 55, p.3253-3261, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03215>

Hans Mattila, Hans, Kuuskeri, Jaana & Lundell, Taina (2017). *Single-step, single-organism bioethanol production and bioconversion of lignocellulose waste materials by phlebioid fungal species*, Bioresource Technology, Volume 225, fevereiro 2017, p.254-261, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.082>

Hasanly, Atiyeh, Talkhonchek, Mahdi Khajeh & Alavijeh, Masih Karimi (2018). *Techno-economic assessment of bioethanol production from wheat straw: a case study of Iran*. Clean Technologies and Environmental Policy volume 20, p.357–377. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1476-0>

Hellsmark H & Söderholm P. (2017). *Innovation policies for advanced biorefinery development: key considerations and lessons from Sweden*. Biofuels Bioprod Bioref 2017; 11:28–40, <https://doi.org/10.1002/bbb>.

Huang, Chen, Zhan, Yunni, Du, Xingh, Zhou, Yang, Yu, Longxiang, Meng, Xianzhi Meng, Jiao, Jian, Fang, Guigan & Ragauskas, Arthur J. (2020). *Modified alkaline peroxide pretreatment: An efficient path forward for bioethanol production from bamboo* *Energy Conversion and Management*, Volume 224, 15 November 2020, 113365, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113365>

Ibrahim MF, Ramli N, Kamal Bahrin E & Abd-Aziz S. (2017). *Cellulosic biobutanol by Clostridia: challenges and improvements*. *Renew Sustain Energy Rev* 2017; 79:1241–54, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.184>.

Indulekha, John, Jishnu Pola, Murugesan Thanabalan & Arunagiri Appusamy (2020). *Bioethanol Production from Musambi Peel by Acid Catalyzed Steam Pretreatment and Enzymatic Saccharification: Optimization of Delignification Using Taguchi Design Waste and Biomass Valorization* volume 11, p. 2631–2643, <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00565>

Isroi, Millati R, Syamsiah S, Niklasson C, Cahyanto MN, Lundquist K, et al. (2011). *Biological pretreatment of lignocelluloses with white-rot fungi and its applications: a review*. *BioResources* 2011; 6:5224–59, <https://doi.org/10.15376/biores.6.4.5224-5259>

Jahid, Mohammad, Gupta, Akanksha & Sharma, Durlubh Kumar (2018). *Production of Bioethanol from Fruit Wastes (Banana, Papaya, Pineapple and Mango Peels) Under Milder Conditions*. Centre for Energy Studies, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi, India, *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*. Jahid et al., *J Bioprocess Biotech* 2018, Volume 8 Issue 3 1000327, <http://doi.org/10.4172/2155-9821.1000327>

Jahnavi G, Prashanthi GS, Sravanthi K & Rao LV. (2017). *Status of availability of lignocellulosic feed stocks in India: biotechnological strategies involved in the production of Bioethanol*. *Renew Sustain Energy Rev* 2017; 73:798–820, <https://doi.org/10.1016/j.rser>.

Jansen, MLA, Bracher JM, Papapetridis I, Verhoeven MD, de Bruijn H, de Waal PP, van Maris, Antonius J. A., Klaassen, Paul & Pronk, Jack T. (2017). *Saccharomyces cerevisiae strains for second-generation ethanol production: from academic exploration to industrial implementation*. *FEMS Yeast Res* 2017; 17:1–20, <https://doi.org/10.1093/femsyr/fox044> .

Jin, Xianchun, Song, Jianing & Liuc, Gao-Qiang (2020). *Bioethanol production from rice straw through an enzymatic route mediated by enzymes developed in-house from Aspergillus fumigatus*, *Energy* Volume 190,1 janeiro 2020, 116395, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116395>

John, I., Pola, J. & Appusamy, A. (2019). *Optimization of Ultrasonic Assisted Saccharification of Sweet Lime Peel for Bioethanol Production Using Box–Behnken Method*. *Waste Biomass Valor* 10, p.441–453, <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0072-1>

Jönsson, L.J.& Martín, C. (2016). *Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects*. *Bioresour. Technol.* 2016, 199, p.103–112.

Jouzani G & Taherzadeh M. (2015). *Advances in consolidated bioprocessing systems for bioethanol and butanol production from biomass: a comprehensive review*. *Biofuel Res J* 2015; 5:152–95, <https://doi.org/10.18331/BRJ2015.2.1.4>.

Jung, Y.H., Park, H.M. Kim, D.H., Yang, J.& Kim, K.H. (2017). *Fed-batch enzymatic saccharification of high solids pretreated lignocellulose for obtaining high titers and high yields of glucose*, *Appl. Biochem. Biotechnol*, p.1-13



Jurado. M., Prieto. A., Martínez-Alcalá. Á., Martínez. A.T. & Martínez. M. (2009). *Laccase detoxification of steam-exploded wheat straw for second generation bioethanol*, *Bioresour Technol*, 100 (2009), p. 6378-6384

Kaneko S., Mizuno R., Maehara T. & Ichinose H. (2009). *Consolidated bioprocessing ethanol production by using a mushroom*. Intechopen Com

Karimi K & Zamani A. (2013). *Mucor indicus: biology and industrial application perspectives: a review*. *Biotechnol Adv* 2013; 31:466–81, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.009>.

Katsimpouras, Constantinos, Kalogiannis, Konstantinos G, Kalogianni, Aggeliki, Angelos Lappas, Angelos A. & Topakas, Evangelos (2017). *Production of high concentrated cellulosic ethanol by acetone/water oxidized pretreated beech wood*. *Biotechnology for Biofuels* volume 10, Article number: 54, <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0737-9>

Kawaguchi H, Hasunuma T, Ogino C & Kondo A. (2016). *Bioprocessing of bio-based chemicals produced from lignocellulosic feedstocks*. *Curr Opin Biotechnol* 2016; 42:30–9, <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.02.031>.

Keeney, R. L., & Raiffa, H. (1993). *Decisions with multiple objectives. preferences and value trade-offs*. Cambridge: Cambridge University Press, <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139174084>.

Khandaker, Mohammad Moneruzzaman, Qiamuddin, KhadijahBinti, Majrashi, Ali, Dalorima, Tahir, Sajili, Mohammad Hailmi & Hossain, ABM Sharif (2018), *Bio-Ethanol Production from Fruit and Vegetable Waste by Using Saccharomyces Cerevisiae*, *Bioscience Research*, 2018 volume 15(3): 1703-1711

Kim, D. (2018). *Physico-chemical conversion of lignocellulose: Inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review*. *Molecules* 2018, 23, 309.

Kim, Ho Myeong, Choi, Yong-Soo, Lee, Dae-Seok, Kim, Yong-Hwan, Bae & Hyeun-Jong (2017). *Production of bio-sugar and bioethanol from coffee residue (CR) by acid-chlorite pretreatment* *Bioresource Technology*, Volume 236, julho 2017, p.194-201, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.143>

Kozhevnikova EY, Petrova DA, Kopitsyn DS, Novikov AA, Shnyreva AV & Barkov AV, Vinokurov, V.A. (2016). *New strains of basidiomycetes that produce bioethanol from lignocellulose biomass*. *Appl Biochem Microbiol* 2016; 52:638–42, <https://doi.org/10.1134/s0003683816060090>

Kuglarz, Mariusz, Alvarado-Morales, Merlin, Karakashev, Dimitar & Angelidakis, Irini (2015). *Integrated production of cellulosic bioethanol and succinic acid from industrial hemp in a biorefinery concept*, *Bioresource Technology*, Volume 200, janeiro 2016, p. 639-647, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.081>

Lara-Serrano, Marta, Angulo, Felicia Sáez, Negro, María José, Morales-dela Rosa. Silvia, Campos-Martin, Jose M. & Fierro, Jose L. G (2018). *Second-Generation Bioethanol Production Combining Simultaneous Fermentation and Saccharification of IL-Pretreated Barley Straw*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6,5,7086–7095, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00953>

Lee DY, Ebie Y, Xu KQ, Li YY & Inamori Y. (2010). *Continuous H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge*. *Bioresour Technol* 2010;101: S42–7, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.037>.

Limayem A & Ricke S. (2012). *Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues, and future prospects*. Prog Energy Combust Sci 2012; 38:449–67, <https://doi.org/10.1016/>

Liu Y, Zhou H, Wang S, Wang K & Su X. (2015). *Comparison of gamma-irradiation with other pretreatments followed with simultaneous saccharification and fermentation on bioconversion of microcrystalline cellulose for bioethanol production*. Bioresour Technol 2015; 182:289–95, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.009>.

Longlive, <http://www.longlivegroup.com/>, consultado em 5 de junho de 2021

Mattila H, Kuuskeri J., & Lundell T. (2016). *Single-step, single-organism bioethanol production and bioconversion of lignocellulose waste materials by phlebioid fungal species*. Bioresour Technol 2017; 225:254–61, <https://doi.org/10.1016/j.biortech>.

Messaoudi, Yosra, Smichi, Neila, Allaf, Tamara, Allaf, Karim & Gargouri, Mohamed (2015). *Effect of instant controlled pressure drop pretreatment of lignocellulosic wastes on enzymatic saccharification and ethanol production*, Industrial Crops and Products, Volume 77, 23 dezembro 2015, p. 910-919, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.074>

Messaoudi, Y., Smichi, N., Bouachir, F. & Gargouri, Mohamed (2019). *Fractionation and Biotransformation of Lignocelluloses-Based Wastes for Bioethanol, Xylose and Vanillin Production*. Waste Biomass Valor 10, 357–367 (2019), <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0062-3>

Mihajlovski, Katarina, Radovanović, Željko, Milica, Carević & Dimitrijević-Branković, Suzana (2018). *Valorization of damaged rice grains: Optimization of bioethanol production by waste brewer's yeast using an amylolytic potential from the Paenibacillus chitinolyticus CKS1*, Fuel Volume 224, 15 julho 2018, p.591-599, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.135>

Moodley, Preshanthan & Kana, E. B. Gueguim (2019). *Bioethanol production from sugarcane leaf waste: Effect of various optimized pretreatments and fermentation conditions on process kinetics*, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00329>

Morales, Amaia, Gullón, Beatriz, Dávila, Izaskun Eibes, Gemma Labidia, Jalel & Gullóna, Patricia (2018). *Industrial Crops and Products Optimization of alkaline pretreatment for the co-production of biopolymer lignin and bioethanol from chestnut shells following a biorefinery approach*. Industrial Crops and Products Volume 124, 15 novembro 2018, p. 582-592, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.032>

Morales-Martinez, T. K., Rios-Gonzalez, L. J., Rodriguez-de la Garza, J. A., Garza-Garcia, Y., Aroca-Arcaya, G. & Rojas-Casaña, J. A. (2016). *Inhibitory effect of Eucalyptus globulus pretreated liquors on bioethanol production from Zymomonas mobilis NRRL B-806*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 38:1, 8-14, <https://doi.org/10.1080/15567036.2012.740550>

Moreno, A.D., Ibarra. D., Alvira. P., Tomás-Pejó. E. & Ballesteros. M. (2015). *A review of biological delignification and detoxification methods for lignocellulosic bioethanol production*, Crit Rev Biotechnol, 35 (3) (2015), p. 342-354

Nanda, S., Azargohar, R., Dalai, A.K. & Kozinski J.A. (2015). *An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining* Renew. Sustain. Energy Rev., 50 (2015), p. 925-941, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.058>

Narasimhulua, Korrapati & Manasa, Pb (2018). *A brief review on sunn hemp as the source of enhanced bioethanol production*, National Institute of Technology Warangal, Telangana, India, [https://apiar.org.au/wp-content/uploads/2018/04/27\\_APCAR\\_2018\\_BRR717\\_SS\\_67-74.pdf](https://apiar.org.au/wp-content/uploads/2018/04/27_APCAR_2018_BRR717_SS_67-74.pdf)

OECD/IEA. Sustainable Production of second-generation biofuels; 2010. <https://doi.org/10.1787/5kmh3njpt6r0-en>

Okamoto K, Imashiro K, Akizawa Y, Onimura A, Yoneda M, Nitta Y, Maekwa, N. & Yanase, H. (2010). *Production of ethanol by the white-rot basidiomycetes Peniophora cinerea and Trametes suaveolens*. *Biotechnol Lett* 2010; 32:909–13, <https://doi.org/10.1007/s10529-010-0243-7>

Okamoto K, Nitta Y, Maekawa, N. & Yanase H. (2010). *Direct ethanol production from starch, wheat bran and rice straw by the white rot fungus Trametes hirsuta*. *Enzym Microb Technol* 2011; 48:273–7, <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec>.

Olson DG, McBride JE, Joe Shaw A & Lynd LR. (2012). *Recent progress in consolidated bioprocessing*. *Curr Opin Biotechnol* 2012; 23:396–405, <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.11.026>

Organosolv (2018), *Journals & Books*, [www.sciencedirect.com/topics/engineering/organosolv](http://www.sciencedirect.com/topics/engineering/organosolv)

PAC. Glossary for Chemists of Terms Used in Biotechnology, 1992, p. 148

Palacios, A. Sócrates, Ilyina, Anna, Ramos-González, Rodolfo, Aguilar, Cristóbal N., Martínez-Hernández, José Luis, Segura-Ceniceros, Elda Patricia, González, Monica, Chávez, Lizeth, Aguilar, Miguel, Ballesteros, Mercedes, Oliva, José Miguel & Ruiz, Héctor A. (2019). *Ethanol production from banana peels at high pretreated substrate loading: comparison of two operational strategies* *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00562-7>

Paulova L, Patakova P, Branska B, Rychtera M & Melzoch K. (2015). *Lignocellulosic ethanol: technology design and its impact on process efficiency*. *Biotechnol Adv* 2015; 33:1091–107, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv>.

Paulová L, Patáková P, Rychtera M & Melzoch K. (2014). *High solid fed-batch SSF with delayed inoculation for improved production of bioethanol from wheat straw*. *Fuel* 2014; 122:294–300, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.020>.

Pietrzak, Witold & Kawa-Rygielsk, Joanna (2015). *Simultaneous saccharification and ethanol fermentation of waste wheat-rye bread at very high solids loading: Effect of enzymatic liquefaction conditions*, *Fuel*, Volume 147, 1 maio 2015, p.236-242, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.057>

Portugal, Direção Geral de Energia e Geologia – DGEG. (2021). *Áreas setoriais-energia-energias renováveis e sustentabilidade*, <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/energias-renovaveis-e-sustentabilidade/> consultado em 3 de abril de 2021

Portugal, Entidade Nacional Para o Setor Energético E. P.E <https://www.ense-epe.pt/news/nova-politica-da-u-e-para-as-energias-renovaveis/> consultado em 26 de novembro de 2021

Portugal, Instituto Nacional de Estatística – INE. (2019). *Estatísticas agrícolas – 2018*, <https://www.ine.pt/xurl/pub/358629204> consultado em 3 de abril de 2021

Portugal, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Plano Nacional para a Promoção das Biorrefinarias - Horizonte 2030, (2017).

Praj, <https://praj.net/>, consultado em 5 de junho de 2021

Prasoulas, George, Gentikis, Aggelos, Konti, Aikaterini, Styliani Kalantzi, Dimitris, Kekos, Dimitris & Mamma, Diomi (2020). *Bioethanol Production from Food Waste Applying the Multienzyme System Produced On-Site by Fusarium oxysporum F3 and Mixed Microbial Cultures*, Fermentation 2020, 6, 39, <https://doi.org/10.3390/fermentation6020039>

Puna, Jaime (2020), *Biofuels of 2<sup>nd</sup> Generation*, Biofuels, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Ramage, J. & Scurlock, J. (1996). *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*. Oxford: Oxford University Press, v. Biomass. In: BOYLE, G. (Ed.), n. 4, p. 137-182

Raposo, S., Constantino, A., Rodrigues, F., Rodrigues, B. & Lima-Costa, M. E. (2017). *Nitrogen Sources Screening for Ethanol Production Using Carob Industrial Wastes*, Appl Biochem Biotechnol 181, 827–843 (2017), <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2252-z>

Ravindran, Rajeev, Jaiswal, Swarna, Nissreen, Abu-Ghannam & Jaiswal, Amit K. (2017). *Evaluation of ultrasound assisted potassium permanganate pre-treatment of spent coffee waste*, Bioresource Technology, Volume 224, janeiro 2017, p. 680-687, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.034>

REN21. *Renewables 2017 Global Status Report*; REN21 Secretariat: Paris, France, 2017, p. 30, 48, ISBN 978-3-9818107-6-9

Rocha, L., Raud, M., Orupöld, K. & Kikas, T. (2017), *Second-generation bioethanol production: A review of strategies for waste valorization*. Agron. Res. 2017, 15, p. 830–847

Rocha N.R., de AF, Barros M.A., Fischer J., Coutinho Filho, U. & Cardoso V. L. (2013). *Ethanol production from agroindustrial biomass using a crude enzyme complex produced by Aspergillus niger*. Renew Energy 2013; 57:432–5, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.053>.

Rodrigues. A.C., Leitão. A.F., Moreira. S., Felby. C. & Gama. M. (2012). *Recycling of cellulases in lignocellulosic hydrolysates using alkaline elution*. Bioresour Technol, 110 (2012), p. 526-533

Rodríguez-Seoane, Paula, Díaz-Reinoso, Beatriz, Moure, Andrés & Domínguez, Herminia (2020). *Potential of Paulownia sp. for biorefinery*, Industrial Crops and Products, Volume 155, 1 novembro 2020, 112739, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112739>

Roini, Chumidach, Limatahu, Nur Asbirayani & Hartati, Sundari (2019). *Characterization of Cocoa Pulp (Theobroma cacao L) from South Halmahera as an Alternative Feedstock for Bioethanol*, Production, International Conference on Life Sciences and Technology, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/276/1/012038>

Romanía, Aloia, Larramendib Antoni, Yáñezc, Remedios, Cancelab, Ángeles, Teixeira, José A., & Domingues, Lucilia (2019). *Valorization of Eucalyptus nitens bark by organosolv pretreatment for the production of advanced biofuels*. CEB-Centre of Biological Engineering, University of Minho, Portugal, Chemical Engineering Department, EEI, University of Vigo, Spain, Chemical Engineering Department, Faculty of Science, University of Vigo, Spain. CITI-Tecnopole, Ourense, Spain, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.040>

- Romero-García JM, Niño L, Martínez-Patiño C, Álvarez C & Castro E, Negro MJ. (2014). *Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends*. *Bioresour Technol* 2014; 159:421–32, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.062>.
- Rosa, M. F. (2006). *Situação atual dos biocombustíveis e perspectivas futuras*. *Gazeta de Física*, 29(1-2),42-47, <https://www.spf.pt/magazines/GFIS/76/article/477/pdf> consultado em 3 de abril de 2021
- Roy, B. (1968). Classement et choix en presence de points de vue multiples. *Revue Française d'informatique et de Recherche Opérationnelle*, 2(6), p. 57-75, [http://www.numdam.org/article/RO\\_1968\\_\\_2\\_1\\_57\\_0.pdf](http://www.numdam.org/article/RO_1968__2_1_57_0.pdf) consultado em 3 de abril de 2021
- Ruiz HA, Silva DP, Ruzene DS, Lima LF, Vicente AA & Teixeira JA. (2012). *Bioethanol production from hydrothermal pretreated wheat straw by a flocculating Saccharomyces cerevisiae strain - effect of process conditions*. *Fuel* 2012; 95:528–36, <https://doi.org/10.1016/j.fuel>.
- Saaty, T. L. (1987). The analytic hierarchy process: what it is and how it is used. *Mathematical Modelling*, 9(3-5), p. 161-176, [http://dx.doi.org/10.1016/0270-0255\(87\)90473-8](http://dx.doi.org/10.1016/0270-0255(87)90473-8).
- Saini, S., Chutani, P., Kumar, P., & Sharma, K. K. (2020). Development of an eco-friendly deinking process for the production of bioethanol using diverse hazardous paper wastes. *Renewable Energy*, 146, p. 2362-2373, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.087>.
- Sarbishei, Sare, Goshadrou, Amir & Hatamipour, Mohammad Sadegh (2020). *Mild sodium hydroxide pretreatment of tobacco product waste to enable efficient bioethanol production by separate hydrolysis and fermentation*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Volume 11, p.2963–2973, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00644-x>
- Schneider, Willian Daniel Hahn, Fontana, Roselei Claudete, Baudel, Henrique Macedo, Gonçalves de Siqueira, Félix, Rencoret, Jorge, Gutiérrez, Ana, Eugenio, Laura Isabel de Prieto, Alicia, Martínez, María Jesús, Martínez, Ángel T. Dillon, Pinheiro, Aldo José & Camassola, Marli (2020). *Lignina degradation and detoxification of eucaliptos wastes by on-site manufacturing fungal enzymes to enhance second-generation ethanol yield*, *Applied Energy*, Volume 262, 15 Março de 2020, 114493, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114493>
- Sebayang, A.H., Masjuki, H.H., Ong, H.C.; Dharma, S., Silitonga, A.S., Mahlia, T.M.I. & Aditiya, H.B. (2016). *A perspective on bioethanol production from biomass as alternative fuel for spark ignition engine*. *RSC Adv*. 2016, 6, p.14964–14992.
- Seidl, P.R & Goulart, A.K. (2016). *Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts*. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem*. 2016, 2, p.48–53.
- Shahi, S., Tajwar, R. & Akhtar, M.W. (2018). *A novel trifunctional, family GH10 enzyme from Acidothermus cellulolyticus 11B, exhibiting endo-xylanase, arabinofuranosidase and acetyl xylan esterase activities*. *Extremophiles* 22, p.109 e119, <https://doi.org/10.1007/s00792-017-0981-8>.
- Silveira, M.H.L., Morais, A.R.C., da Costa Lopes, A.M., Oleksyszzen, D.N., Bogel-Lukasik, R., Andreaus, J. & Pereira Ramos, L. (2015). *Current pretreatment technologies for the development of cellulosic ethanol and biorefineries*. *ChemSusChem* 2015, 8, p.3366–3390.
- Silvério, F. O., A.; B. L. C., Gomide, J. L., Reis, F. P. & Veloso, D. P. (2006). *Metodologia De Extração E Determinação Do Teor De Extrativos Em Madeiras De Eucalipto*. *Revista Árvore*, v. 30, n. 6, p. 1009-1016

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. 2nd [S.L] Ed. Academic Press

Slathia, P.S., Raina, N., Kiran, A., Rizem Kour, Deepali Bhagat & Preeti Sharma (2020). *Dilute acid pretreatment of pine needles of Pinus roxburghii by response surface methodology for bioethanol production by separate hydrolysis and fermentation*. Biomass Conv. Bioref. 10, p.95–106, <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00433-1>

Song, Younho, Lee, YoonGyo, Cho, EunJin & Hyeun-JongBae (2020). *Production of xylose, xylulose, xylitol, and bioethanol from waste bamboo using hydrogen peroxide-acetic acid pretreatments*, Fuel, Volume 278, 15 outubro 2020, 118247, DOI:10.1016/j.fuel.2020.118247

Sophanodorn, K., Unpaprom, Y., Whangchai, K., Whangchai, Kanda, Homdoun, Nigran, Dussadee & Ramara, Rameshprabu (2020). *Environmental management and valorization of cultivated tobacco stalks by combined pretreatment for potential bioethanol production*. Biomass Conv. Bioref, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00992-8>

Sun, S., Sun, S., Cao, X. & Sun, R. (2016). *The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials*. Bioresour. Technol. 2016, 199, p.49–58.

Tan, H., Miao, R., Liu, T., Yang, L., Yang, Y., Chen, C., Lei, J., Li, Y., He, J., Sun, Q., Peng, W., Gan, B. & Huang, Z. (2018). *A bifunctional cellulase-xylanase of a new Chryseobacterium strain isolated from the dung of a straw-fed cattle*. Microb. Biotechnol. 11 (2), p. 381-398, <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13034>

Tana, Joo Shun, Phapugrangkulb, Pongsathon, Lee, Chee Keong, Lai, Zee-Wei, Bakar, Mohamad Hafizi Abu & Murugan, Paramasivam (2019). *Banana frond juice as novel fermentation substrate for bioethanol production by Saccharomyces cerevisiae*, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Volume 21, setembro 2019, 101293, <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101293>

Tanimura A, Kikukawa M, Yamaguchi S, Kishino S, Ogawa J & Shima J. (2015). *Direct ethanol production from starch using a natural isolate, Scheffersomyces shehatae: toward consolidated bioprocessing*. Sci Rep 2015; 5:9593, <https://doi.org/10.1038/srep09593>.

Tri, Chu Luong, Khuong, Le Duy & Kamei, Ichiro (2018). *The improvement of sodium hydroxide pretreatment in bioethanol production from Japanese bamboo Phyllostachys edulis using the white rot fungus Phlebia sp. MG-60*, International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 133, setembro 2018, p.86-92, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.06.010>

Trotta, G. (2019). *Assessing energy efficiency improvements, energy dependence, and CO2 emissions in the European Union using a decomposition method* Energy Efficiency. Energy Efficiency, 12(7), p.1873-1890, <http://dx.doi.org/10.1007/s12053-019-09818-7>

United Nations Sustainable Development Knowledge Platform (2016) <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld>, consultado em 3 de abril de 2021

Vaitheki S. & Deepa B. (2016). *A Comparative Study on the Production of Bioethanol from Individual and Mixed Fruit Wastes*, Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR), Vol-2, p. 652, Issue-5, 2016, ISSN: 2454-1362, [onlinejournal.in/IJIRV2I5/118.pdf](http://onlinejournal.in/IJIRV2I5/118.pdf)

Vallejos, Maria E., Kruyeniski, Julia & Area, María Cristina (2017). *Second-generation bioethanol from industrial wood waste of South American species*, Biofuel Research Journal 15 (2017) 654-667, <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.3.4>

Velez Marques, António (2018). *Fontes renováveis de matéria-prima*, Processos industriais, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

Vincke, P. H. (1989). *L'aide multicritère à la décision*. Bruxelles: Éditions de l'Université de Bruxelles.

Volynets, B.; Ein-Mozaffari, F. & Dahman, Y. (2017). *Biomass processing into ethanol: Pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing*. Green Process. Synth. 6, p.1–22

Wang, Chengyu Dong Ying, Zhang, Han, Leu & Shao-Yuan (2018). *Feasibility of high concentration cellulosic bioethanol production from undetoxified whole Monterey pine slurry*. Bioresource Technology, Volume 250, fevereiro 2018, p. 102-109, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.029>

Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A. & Jeelani, S. (2015). *Extraction and Characterization of Lignin from Different Biomass Resources*. Journal of Materials Research and Technology, v. 4, n. 1, p.26-32, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>

Wawro, Aleksandra, Batog, Jolanta & Gieparda, Weronika (2019). *Chemical and Enzymatic Treatment of Hemp Biomass for Bioethanol Production Applied Sciences*, 9(24), 5348, <https://doi.org/10.3390/app9245348>

Wilkinson S, Smart KA, James S & Cook DJ. (2016). *Bioethanol Production from Brewers Spent Grains Using a Fungal Consolidated Bioprocessing (CBP) Approach*. Bioenergy Res 2016:1–12, <https://doi.org/10.1007/s12155-016-9782-7>.

Woldesenbet, A.G., Woldeyes, B. & Chandravanshi, B.S. (2016). *Bio-ethanol production from wet coffee processing waste in Ethiopia*. SpringerPlus 5, 1903, <https://doi.org/10.1186/s40064-016-3600-8>

Xu Q, Singh A & Himmel ME. (2009). *Perspectives, and new directions for the production of bioethanol using consolidated bioprocessing of lignocellulose*. Curr Opin Biotechnol; 20:364–71, <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2009.05.006>.

Yadav, P., Maharjan, J., Korpole, S., Prasad, G.S., Sahni, G., Bhattarai, T. & Sreerama, L., (2018). *Production, purification, and characterization of thermostable Alkaline xylanase from Anoxybacillus kamchatkensis NASTPD13*. Front. Bioeng. Bio-technol. 6, 65, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00065>.

Ye, Xiaokun, Zhang, Zhen, Chen, Yuancai, Cheng, Jiaqi, Tang, Zhenghua & Hu, Yongyou (2016). *Physico-chemical pretreatment technologies of bioconversion efficiency of Paulownia tomentosa (Thunb.) Steud. Industrial Crops and Products*, Volume 87, setembro 2016, p.280-286, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.045>

Yuan, WeiqiWei, Wen, Yangbing & Wang, Ran (2019). *Comparison of alkaline and acid-catalyzed steam pretreatments for ethanol production from tobacco stalk*, Industrial Crops and Products, Volume 142, 15 dezembro 2019, 111864, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111864>

Yuan, Z., Wei, W., Li, G. & Kapu, Nuwan Sella (2020), *High Titer Ethanol Production from Combined Alkaline/Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreated Bamboo at High Solid Loading*. Waste Biomass Valor 11, p.2795–2805, <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00638-5>

Yuan, Zhaoyang, Wen, Yangbing, Kapu, Nuwan Sella, Beatson, Rodger & Martinez, D. Mark (2017). *A biorefinery scheme to fractionate bamboo into high-grade dissolving pulp and ethanol*. *Biotechnology for Biofuels* volume 10, Article number: 38, <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0723-2>

Zabed, H., Sahu, J.N., Boyce, A.N. & Faruq, G. (2016). *Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 66, p.751–774, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>

Zabed, H., Sahu, J.N., Suely, A., Boyce, A.N. & Faruq, G. (2017). *Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress*. *Renew Sustain Energy Rev* 2017; 71:475–501, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>.

Zhao, Jikai, Xu, Youjie, Weiqun, Wang, Griffin, Jason, Roozeboom, Kriag & Wang, Donghai (2020). *Bioconversion of industrial hemp biomass for bioethanol production: A review*, *Fuel*, Volume 281, 1 dezembro 2020, 118725, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118725>

Zhao X, Zhang L & Liu D. (2012). *Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose*. *Biofuels*. *Bioprod Bioref* 2012; 6:465–82, <https://doi.org/10.1002/bbb.1331>

Zoglowek M, Lübeck PS, Ahring BK & Lübeck M. (2015), *Heterologous expression of cellobiohydrolases in filamentous fungi - an update on the current challenges, achievements, and perspectives*. *ProcessBiochem* 2015; 50:211–20, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.12.018>.