

TEMAS DE ENERGIA

Biocombustíveis: dos processos de produção ao mercado

Henrique de Matos | António Domingues
Hugo Pires Costa | Ana Lúcia Costa

IST - Instituto Superior Técnico
ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos



FICHA TÉCNICA

Título:

Biocombustíveis: dos processos de produção ao mercado

Autores:

Henrique Aníbal Santos de Matos – IST- Instituto Superior Técnico

António Domingues – ERSE- Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

Hugo Pires Costa – IST- Instituto Superior Técnico (IST)

Ana Lúcia Costa – ERSE- Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

Colaboração adicional:

Pedro Pereira – ERSE- Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

Pedro Martins – ERSE- Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

Edição:

Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

Rua Dom Cristóvão da Gama, 1 – 3.º

1400-113 Lisboa

Data: novembro de 2024

Data da edição: maio de 2025

Nota:

As opiniões e interpretações expressas pelos autores são pessoais e não podem ser atribuídas à ERSE ou a terceiros.

Ao Jaime Braga, a quem agradecemos a inspiração e forte colaboração com que acompanhou esta jornada.

ÍNDICE GERAL

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Histórico e Projeções do Mercado de Biocombustíveis	2
1.2	Competição por Recursos VS Economia Circular	6
1.3	As Opções Políticas para a Bioenergia.....	8
1.4	As Opções Tecnológicas	11
2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	15
2.1	As Matérias-Primas	18
2.1.1	Caracterização das matérias-primas	19
2.1.1.1	Os glicerídeos e os ácidos gordos	20
2.1.1.2	Óleos e Gorduras Vegetais	24
2.1.1.3	Gorduras Animais.....	27
2.1.1.4	Óleos Alimentares Usados.....	30
2.1.1.5	Algas.....	30
2.1.2	Legislação comunitária.....	34
2.1.3	Contexto europeu e nacional.....	36
2.1.3.1	Produção de biodiesel na União Europeia.....	37
2.1.3.2	Produção nacional de biodiesel	38
2.1.3.3	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em Portugal.....	43
2.2	Pré-tratamento das matérias-primas.....	46
2.2.1	Eliminação dos ácidos gordos livres (AGL)	47
2.2.1.1	Neutralização dos óleos vegetais.....	48
2.2.1.2	Esterificação ácida	49
2.2.1.3	Glicerólise	55
2.2.2	Remoção de partículas sólidas	56
2.2.3	Secagem (remoção de água e componentes voláteis)	57
2.2.4	Análises a realizar aos <i>feedstocks</i> da transesterificação	58
2.3	Métodos de produção - Transesterificação	59
2.3.1	Transesterificação com catálise homogénea alcalina	59
2.3.2	Transesterificação com catálise homogénea ácida	71
2.3.3	Transesterificação com catálise heterogénea	75
2.3.4	Transesterificação em condições supercríticas	79
2.3.5	Transesterificação com catalise enzimática	81
2.3.6	Recuperação do Metanol	82
2.3.7	Tratamento/purificação do Glicerol.....	83
2.4	Acondicionamento de matérias-primas, produtos intermédios e produtos finais.....	87
2.5	Especificações do Biodiesel.....	88

2.6	Mercado do Biodiesel	93
2.6.1	Biodiesel Convencional	94
2.6.1.1	Mercado <i>spot</i>	94
2.6.1.2	Mercado a prazo	99
2.6.2	Matérias-primas	101
2.6.2.1	Óleo de Palma	102
2.6.2.2	Óleo de Colza	103
2.6.2.3	Óleos Alimentares Usados.....	105
2.6.3	Glicerina	106
3	PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA HIDROTRATAMENTO.....	109
3.1	As Matérias-Primas	111
3.2	Pré-tratamento das matérias-primas.....	116
3.2.1	Desgomagem ácida dos óleos vegetais	120
3.2.2	Branqueamento dos óleos vegetais	122
3.2.3	Remoção de partículas sólidas	125
3.2.4	Secagem	126
3.2.5	Separação/destilação dos Ácidos Gordos Livres	126
3.2.6	Análises a realizar aos <i>feedstocks</i> para HVO/HEFA	128
3.3	Métodos de produção - Hidroprocessamento	130
3.3.1	Fundamentos dos processos de hidroprocessamento	132
3.3.2	Bio-refinarias	134
3.3.2.1	Seleção de Catalisadores	137
3.3.2.2	As tecnologias de produção de biocombustíveis via hidroprocessamento.....	144
3.3.3	Coprocessamento	158
3.3.3.1	Caracterização sumária da Refinação do Petróleo Bruto	158
3.3.3.2	Hidro-coprocessamento de matérias renováveis e fósseis	169
3.3.3.3	A integração de matérias-primas renováveis em refinarias convencionais	175
3.4	Especificações dos combustíveis obtidos via hidrogenação.....	179
3.5	Mercado dos HVO e SAF	183
3.5.1	HVO (<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i>)	183
3.5.2	SAF (<i>Sustainable Aviation Fuel</i>)	185
4	PRODUÇÃO DE BIOETANOL.....	189
4.1	As Matérias-Primas	191
4.1.1	Caracterização das matérias-primas	192
4.1.1.1	Monossacarídeos	192
4.1.1.2	Oligossacarídeos	194
4.1.1.3	Polissacarídeos	196
4.1.1.4	Culturas e Matérias Vegetais utilizadas na produção de Bioetanol	198

4.1.2	Legislação Comunitária e Nacional.....	202
4.1.3	Produção Comunitária e Nacional.....	202
4.2	Pré-tratamento das matérias-primas.....	205
4.2.1	Pré-tratamento de matérias-primas açucareiras	205
4.2.2	Pré-tratamento de matérias-primas amiláceas.....	209
4.2.3	Pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas	215
4.2.4	Síntese dos pré-tratamentos de matérias-primas para a produção de bioetanol.....	225
4.3	Fermentação.....	227
4.3.1	Fermentação Alcoólica.....	227
4.3.2	Processo de fermentação.....	236
4.4	Destilação.....	245
4.4.1	Destilação convencional – etanol hidratado	245
4.4.2	Purificação adicional – etanol anidro	247
4.4.3	Destilação de etanol produzido a partir de matérias amiláceas.....	255
4.5	Fábricas de Bio-etanol.....	258
4.5.1	Fábricas Flex.....	261
4.5.2	Fábricas de bioetanol produzido a partir de matéria lignocelulósica.....	262
4.5.2.1	Armazenamento e manuseamento das matérias-primas	263
4.5.2.2	Pré-tratamento: Preparação da Biomassa	264
4.5.2.3	Pré-tratamento: Hidrólise Enzimática.....	265
4.5.2.4	Fermentação	266
4.5.2.5	Destilação	269
4.5.2.6	Outras fábricas de bioetanol produzido a partir de biomassa lignocelulósica.....	272
4.6	Especificações do bioetanol	278
4.7	Mercado do Bio-etanol	281
4.7.1	Mercado Europeu	281
4.7.2	Mercado Asiático	283
5	CONCLUSÕES	287
5.1	Evolução a longo prazo	287
5.2	Barreiras à Bioenergia Avançada.....	289
5.2.1	Complexidade da cadeia de valor.....	289
5.2.2	Mercado e Sobrecustos dos Biocombustíveis	291
5.2.3	Desaceleração dos investimentos, necessidade de maior clareza regulamentar e incentivos ao investimento	295
5.3	Inovação e Desenvolvimento Tecnológico	296

Lista de siglas e acrónimos	299
Lista de diplomas legais.....	301
Bibliografia	303

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 –	Ciclo de vida de um biocombustível.....	1
Figura 1-2 –	Evolução da procura mundial por biocombustíveis, com desagregação regional e por tipo de biocombustível [3]	3
Figura 1-3 –	Mercado global de biocombustíveis: a evolução regional e os maiores produtores	4
Figura 1-4 –	Perspetivas de curto prazo para a procura global de biocombustíveis	5
Figura 1-5 –	Floresta em zonas de turfeiras, na ilha de Bornéu, abatida para plantação de palmeiras-dendém [7]	7
Figura 1-6 –	Aproveitamento de resíduos para a produção de biocombustíveis	8
Figura 1-7 –	Metas de Sustentabilidade estabelecidas na Legislação Comunitária para o setor dos transportes, retirado de [10]	9
Figura 1-8 –	Metas de Sustentabilidade estabelecidas, retirado de [10]	10
Figura 1-9 –	Matérias-primas, vias de conversão e biocombustíveis	12
Figura 1-10 –	Descrição simplificada dos principais biocombustíveis líquidos.....	14
Figura 2-1 –	Produção de biodiesel via transesterificação (adaptado de Inhabitat)	15
Figura 2-2 –	Estrutura química dos glicerídeos e dos ácidos gordos livres (AGL)	20
Figura 2-3 –	Processo de extração de óleos vegetais.....	25
Figura 2-4 –	Coloração de gorduras animais (esquerda: categoria 1; direita: categoria 3) [18]	28
Figura 2-5 –	Produção de biodiesel a partir de microalgas, adaptado de [31]	31
Figura 2-6 –	Vantagens e desvantagens dos sistemas de cultivo e crescimento de algas, adaptado de [34]	32
Figura 2-7 –	Identificação dos produtores, importadores e incorporadores de biocombustíveis	39
Figura 2-8 –	Caracterização sumária dos PRG de biocombustíveis, cuja tecnologias se baseiam em esterificação/transesterificação	40
Figura 2-9 –	Caracterização sumária dos pequenos produtores dedicados de biocombustíveis	42
Figura 2-10 –	Caracterização do biodiesel produzido em Portugal, via esterificação/transesterificação, com desagregação por matéria-prima, em tep, nos anos de 2021 e 2022	43
Figura 2-11 –	Processo de neutralização de óleos vegetais [38]	49
Figura 2-12 –	Reatores e centrifugadoras do processo de neutralização de óleos vegetais (Cortesia da Fábrica Torrejana)	49
Figura 2-13 –	Esquema processual de uma unidade de esterificação ácida	53
Figura 2-14 –	Unidade de esterificação [48]	53
Figura 2-15 –	Esquema processual de uma unidade de esterificação com catálise heterogénea	54

Figura 2-16 – Esquema processual de uma unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina - Desmet Ballestra	64
Figura 2-17 – Unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina - Desmet Ballestra (Cortesia da Fábrica Torrejana – trens de reatores 1 e 2)	65
Figura 2-18 – Esquema processual de uma unidade de separação de fases da reação de transesterificação e lavagem do biodiesel	66
Figura 2-19 – Unidade de separação de fases da reação de transesterificação e lavagem do biodiesel (Cortesia da Fábrica Torrejana).....	67
Figura 2-20 – Esquema processual de uma unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina - GEA Westfalia.....	69
Figura 2-21 – Unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina - GEA Westfalia (Cortesia da Fábrica Biovegetal).....	69
Figura 2-22 – Esquema processual de uma unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina, integrando a separação de fases, a lavagem do biodiesel, a recuperação do metanol e o tratamento do glicerol – Lurgi AG	70
Figura 2-23 – Unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina, integrando a separação de fases, a lavagem do biodiesel, a recuperação do metanol e o tratamento do glicerol – Lurgi AG	71
Figura 2-24 – Tipos de catalisador heterogéneo aplicáveis à reação de transesterificação, para produção de biodiesel [84]	75
Figura 2-25 – Esquema processual de uma fábrica de produção de biodiesel utilizando a tecnologia RepCat® - BDI, BioEnergy International, GmbH [97].....	78
Figura 2-26 – Fabrica de biodiesel da Cargill em Ghent, utilizando a tecnologia RepCat® da BDI, BioEnergy International, GmbH	79
Figura 2-27 – Esquema processual de uma unidade de retificação de metanol.....	83
Figura 2-28 – Colunas de destilação de uma unidade de retificação de metanol.....	83
Figura 2-29 – Esquema processual de uma unidade de tratamento de glicerol	85
Figura 2-30 – Esquema processual de unidade de destilação do glicerol	85
Figura 2-31 – Unidade de destilação do glicerol	86
Figura 2-32 – Tanques de armazenamento.....	87
Figura 2-33 - Evolução das cotações do biodiesel convencional e avançado, entre 2018 a 2022, a preços fob ARA.....	94
Figura 2-34 – Evolução das cotações do biodiesel convencional, entre 2018 a 2022, de proveniência asiática, sul e norte americana	96
Figura 2-35 – Evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo de palma, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA e proveniência asiática	97
Figura 2-36 – Evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo de soja, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA e proveniências norte e sul americanas	97

Figura 2-37 – Evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo alimentar usado, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA e proveniente da China	98
Figura 2-38 – Evolução das cotações do biodiesel derivado de óleo de colza nos mercados spot, swaps a um mês e swaps a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA.....	99
Figura 2-39 – Evolução das cotações do FAME nos mercados spot, swaps a um mês e swaps a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA	99
Figura 2-40 – Evolução das cotações do biodiesel derivado de óleo de palma nos mercados spot, futuros a um mês e futuros a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA.....	100
Figura 2-41 – Evolução das cotações do biodiesel derivado de óleo de soja nos mercados spot, futuros a um mês e futuros a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA.....	100
Figura 2-42 – Evolução das cotações do biodiesel FAME/colza nos mercados spot, futuros a um mês e futuros a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA	100
Figura 2-43 – Evolução das cotações de biodiesel de palma, óleos de palma, oleínas de palma e efluentes das fábricas de óleo de palma, entre 2018 e 2022, no referencial fob ARA e no mercado asiático	102
Figura 2-44 – Evolução das cotações de biodiesel de colza e óleos de colza, entre 2018 e 2022, no referencial fob ARA e Dutch Mill	104
Figura 2-45 – Evolução das cotações do biodiesel obtido de óleo alimentar usado e óleos alimentares usados, entre 2018 e 2022, no referencial fob ARA e no mercado asiático	105
Figura 2-46 – Evolução das cotações da glicerina, entre 2018 e 2022, no mercado asiático.....	106
Figura 3-1 – Classificação das matérias-primas aplicáveis à produção de biocombustíveis via hidrotratamento	111
Figura 3-2 – PRG de biocombustíveis, cuja tecnologia se baseia em hidrotratamento.....	114
Figura 3-3 – Desagregação do HVO produzido em Portugal, com desagregação por matéria-prima, em tep, nos anos de 2021 e 2022	115
Figura 3-4 – Visão geral dos processos de pré-tratamento dos feedstocks às unidades de hidrotratamento, retirado de [120]	118
Figura 3-5 – Processo de desgomagem ácida de óleos vegetais [121]	121
Figura 3-6 – Equipamentos do processo de desgomagem ácida de óleos vegetais [121]	122
Figura 3-7 – Processo de branqueamento de óleos vegetais [122]	123
Figura 3-8 – Equipamento do processo de branqueamento de óleos vegetais	125
Figura 3-9 – Relação da pressão de vapor (em mmHg) e temperatura (em °C) para diferentes componentes em óleos, retirado de [125].....	127
Figura 3-10 – Esquema de um processo de pré-tratamento de matérias-primas, com separação de gorduras + destilação de ácidos gordos, aplicado à produção de HVO/HEFA [125].	128

Figura 3-11 – Possíveis vias de reação dos triglicerídeos num processo de hidrotratamento catalítico [129]	131
Figura 3-12 – Hidrocrackeamento de uma molécula de VGO, retirado de [130]	133
Figura 3-13 – Diagrama processual simplificada de uma unidade de hidroprocessamento, de duas etapas, de uma bio-refinaria, retirado de [130]	135
Figura 3-14 – Número de cetano e ponto de congelamento vs número de carbonos em parafinas lineares e ramificadas, retirado de [130]	136
Figura 3-15 – Caracterização das bio-refinarias em operação e planeadas na UE-28, retirado de [155].....	145
Figura 3-16 – Bio-refinaria da ENI, em Gela, Itália, retirado de [159]	146
Figura 3-17 – Diagrama simplificado do processo UOP/ENI Ecofining®, adaptado de [162].....	147
Figura 3-18 – Diagrama processual da unidade de hidroprocessamento – processo UOP/ENI Ecofining® -, adaptado de [164]	149
Figura 3-19 – Bio-refinaria da Neste, Roterdão, Holanda, retirado de [167]	150
Figura 3-20 – Esquema simplificado do processo NExBTL®, retirado de [163]	151
Figura 3-21 – Análise de ‘propriedades de ‘inverno’, retirado de [168].....	151
Figura 3-22 – Bio-refinaria da UPM, Lappeenranta, Finlândia, retirado de [172]	152
Figura 3-23 – Diagramas simplificados do processo HydroFlex®, retirado de [118]	153
Figura 3-24 – Diagrama processual de uma unidade de hidrotratamento - HydroTech® -, retirado de [175]	154
Figura 3-25 – Bio-refinaria da Total, La Mède, França, retirado de [177]	155
Figura 3-26 – Esquema do processo Vegan®, retirado de [180]	155
Figura 3-27 – Esquema processual de um revamping, utilizando a abordagem do processo Vegan®, adaptado de [181]	156
Figura 3-28 – Dinamic Fuels LLC [182]	157
Figura 3-29 – Diamond Green Diesel [184]	158
Figura 3-30 – Listagem dos processos de separação, tratamento, conversão e acabamento que integram o layout de uma refinaria convencional de petróleo	159
Figura 3-31 – Fracionamento inicial: coluna de destilação atmosférica, coluna de destilação de vácuo e unidade de fracionamento de gases e naftas, adaptado de [188] [189].....	160
Figura 3-32 – Melhoramento das frações de nafta para a pool de gasolinas [190] [193] [194].....	162
Figura 3-33 – Melhoramento das frações de querosene para a pool de Jet A1 [189] [197]	164
Figura 3-34 – Melhoramento das frações de gasóleo para a pool de Gasóleos [189]	164
Figura 3-35 – Destino do VGO (Vacuum Gas Oil) [189]	165
Figura 3-36 – Caracterização do Hydrocracker [198] [199].....	166

Figura 3-37 – Caracterização do Fluid Catalitic Cracker (FCC) [198] [200]	166
Figura 3-38 – Destino dos Resíduos de Vácuo [198]	167
Figura 3-39 – Caracterização do Visbraeker [198] [201]	168
Figura 3-40 – Caracterização do Delayed Coker [198] [202]	169
Figura 3-41 – Layout Geral de uma Refinaria, retirado de [203]	170
Figura 3-42 – Layout Geral de uma Refinaria c/ integração de matéria-prima renovável (gordura vegetal/animal), adaptado de [203]	176
Figura 3-43 – Diagrama processual de uma unidade de hidrotratamento [214]	177
Figura 3-44 – Evolução das cotações dos HVO, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA..	184
Figura 3-45 – Evolução das cotações dos HVO, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA e com proveniência asiática (fob Singapura e fob China).....	185
Figura 3-46 – Evolução das cotações dos SAF e HVO, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA	186
Figura 3-47 – Evolução das cotações dos SAF, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA e com proveniência asiática (fob Singapura).....	187
Figura 4-1 – Cadeia de valor do bioetanol utilizado como biocombustível.....	189
Figura 4-2 – Classificação das matérias-primas aplicáveis à produção de bioetanol [219]	191
Figura 4-3 – Caracterização dos monossacarídeos mais comuns: glucose, frutose e galactose	193
Figura 4-4 – Caracterização dos dissacarídeos mais comuns: sacarose, lactose e maltose	195
Figura 4-5 – Estrutura dos polímeros que constituem o amido: amilose e amilopectina [221]	196
Figura 4-6 – Estrutura da biomassa lignocelulósica: Celulose, Hemicelulose e Lignina, adaptado de [230] [221].....	198
Figura 4-7 – Estrutura da cana-de-açúcar e do milho, retirado de [223]	199
Figura 4-8 – Matérias-primas elegíveis para a produção de bioetanol, adaptado de [225]	201
Figura 4-9 – Esquema de pré-tratamento da cana-de-açúcar para a produção de bioetanol	206
Figura 4-10 – Fábrica com extração do caldo de cana-de-açúcar por moagem [239]	207
Figura 4-11 – Esquema de funcionamento do difusor de cana [239]	208
Figura 4-12 – Fábrica com extração do caldo de cana-de-açúcar por difusão (de Smet) [239]	209
Figura 4-13 – Esquema de pré-tratamento do milho para a produção de bioetanol pela via seca [240].....	211
Figura 4-14 – Esquema de hidrolisação do amido [241]	212
Figura 4-15 – Composição simplificada de um grão de milho [243]	212
Figura 4-16 – Esquema de pré-tratamento do milho para a produção de bioetanol pela via húmida [240].....	213

Figura 4-17 – Esquema de hidrolisação enzimática da celulose	224
Figura 4-18 – Rotas tecnológicas para a produção do etanol [223]	226
Figura 4-19 – Tipos de fermentação [265]	228
Figura 4-20 – Leveduras utilizadas na fermentação alcoólica: <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Schizosaccharomyces</i> e <i>Pichis stipitis</i> [221]	229
Figura 4-21 – Formulação química da Fermentação Alcoólica da glucose [221]	230
Figura 4-22 – Formulação química detalhada da Glicólise [268] [269]	231
Figura 4-23 – Formulação química detalhada da Fermentação Alcoólica [270]	232
Figura 4-24 – Formulação química detalhada da conversão da xilose em bioetanol [271]	233
Figura 4-25 – Via das pentoses fosfato [272]	235
Figura 4-26 – Processo de fermentação batch, com reaproveitamento de levedura [274].....	237
Figura 4-27 – Unidade de fermentação de uma usina de bioetanol com um processo batch [275]...	237
Figura 4-28 – Processo de fermentação contínuo, com reaproveitamento de levedura [274]	239
Figura 4-29 – Unidade de fermentação de uma usina de bioetanol com um processo contínuo [277].....	240
Figura 4-30 – Coluna de lavagem [278].....	241
Figura 4-31 – Processo de fermentação por batch, com reaproveitamento de levedura, e com sacarificação e fermentação simultâneas, adaptado [241] [274].....	244
Figura 4-32 – Diagrama processual da destilação convencional para produção de etanol hidratado, retirado de [279].....	246
Figura 4-33 – Curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária etanol-água, retirado de [279].....	247
Figura 4-34 – Diagrama processual da destilação convencional + azeotrópica, para produção de etanol hidratado e etanol anidro, retirado de [279]	249
Figura 4-35 – Curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária etanol-água, na presença de etileno glicol a diferentes concentrações, retirado de [279].....	250
Figura 4-36 – Diagrama processual da destilação convencional + extração por intermédio do monoetilenoglicol (MEG) , para produção de etanol hidratado e etanol anidro, retirado de [279]	251
Figura 4-37 – Unidade de destilação convencional, incluindo a destilação extrativa, para produção de etanol hidratado e etanol anidro [294].....	252
Figura 4-38 – Diagrama processual da destilação convencional + sistema de purificação de etanol em peneiros moleculares, para produção de etanol hidratado e etanol anidro, retirado de [279]	254
Figura 4-39 – Unidade de destilação convencional + sistema de purificação de etanol em peneiros moleculares, para produção de etanol hidratado e etanol anidro [298]	254

Figura 4-40 – Diagrama processual da unidade de destilação de uma usina de produção de bioetanol a partir de milho, pela via seca, incluindo o processamento adicional do resíduo da ‘coluna A’ [241]	255
Figura 4-41 – Aspeto do DDGS (à esquerda) e do WDGS (à direita) [241]	257
Figura 4-42 – Esquema processual de uma Usina de bioetanol produzido a partir de cana-de-açúcar	259
Figura 4-43 – Esquema processual de uma Usina de bioetanol produzido a partir de milho	260
Figura 4-44 – Vista geral da fábrica de produção de bioetanol de Crescentino [301]	262
Figura 4-45 – Diagrama processual simplificado da fábrica de produção de bioetanol de Crescentino [301] [302]	263
Figura 4-46 – Área de preparação da biomassa [301]	264
Figura 4-47 – Área de pré-tratamento e hidrólise enzimática [301]	266
Figura 4-48 – Área de fermentação e tanque de ‘cerveja’ [301]	268
Figura 4-49 – Unidade de destilação e armazenamento de bioetanol [301]	269
Figura 4-50 – Esquema processual simplificado da fábrica de demonstração de bioetanol de Crescentino	271
Figura 4-51 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica - Clariant, Straubing [300] [302]	272
Figura 4-52 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Kalundborg [300] [302]	273
Figura 4-53 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica - Biogasol [300]	273
Figura 4-54 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – BCyL, Salamanca [300]	274
Figura 4-55 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Borregard Ind., Sarpsborg [302]	274
Figura 4-56 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Arbengoa, Lacq [300]	275
Figura 4-57 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Jennings, EUA [300]	275
Figura 4-58 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Poet/DSM, EUA [302]	275
Figura 4-59 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica - DuPont, Nevada, EUA [302]	276
Figura 4-60 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica - Arbengoa, Kansas, EUA [302]	276
Figura 4-61 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – GranBio, Brasil [302]	276

Figura 4-62 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Raízen, Brasil [302].....	276
Figura 4-63 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – Iogen, Canadá [300].....	277
Figura 4-64 – Standards de blending bioetanol/gasolina, retirado de [310].....	280
Figura 4-65 – Evolução das cotações do bioetanol, entre 2018 a 2022, a preços fob ARA.....	282
Figura 4-66 – Evolução das cotações do bioetanol nos mercados spot, swaps a um mês e swaps a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA	283
Figura 4-67 – Evolução das cotações do bioetanol nos mercados spot, entre 2018 a 2022, nos referenciais asiático e fob ARA.....	284
Figura 5-1 – Evolução da oferta e procura global de biocombustíveis, a médio e longo prazo, conforme os cenários do World Energy Outlook 2022 da IEA [311]	288
Figura 5-2 – Constrangimentos da cadeia de valor dos biocombustíveis [312]	289
Figura 5-3 – Evolução das cotações dos principais substitutos renováveis do gasóleo - biodiesel e HVO - e do gasóleo simples nos mercados spot, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA	292
Figura 5-4 – Evolução das cotações do etanol e da gasolina IO95 nos mercados spot, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA	292
Figura 5-5 – Evolução das cotações dos principais biocombustíveis líquidos nos mercados spot, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA.....	294
Figura 5-6 – Investimentos anuais em biocombustíveis, em bilhões (109) de USD [312]	295
Figura 5-7 – Eixos prioritários de desenvolvimento tecnológico no segmento dos biocombustíveis avançados - ‘Priority Values Chains’ (PVC) -, conforme definidos pela ETIP Bioenergy [313]	297

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 – Comparação entre biodiesel obtido via transesterificação e diesel fóssil.....	16
Tabela 2-2 – Caracterização resumida dos ácidos gordos [15]	21
Tabela 2-3 – Caracterização resumida dos ácidos gordos (cont.) [15].....	22
Tabela 2-4 – Composição dos Ácidos gordos de diversos óleos vegetais. Adaptado de [16] e [17]	26
Tabela 2-5 – Composição dos Ácidos gordos de diversas gorduras animais. Adaptado de [16] [23] [24] [25] [26] [27]	29
Tabela 2-6 – Teor de lípidos presente em várias espécies de microalgas [30]	33
Tabela 2-7 – Produção, Importação e Consumo de Biodiesel/HVO na UE-28, em milhões de litros (10^3 m^3).....	37
Tabela 2-8 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de pré-tratamento para eliminação de AGL via esterificação ácida	50
Tabela 2-9 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de pré-tratamento para eliminação de AGL via esterificação do glicerol	56
Tabela 2-10 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação com catálise homogénea alcalina para produção de biodiesel.....	61
Tabela 2-11 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação com catálise homogénea ácida para produção de biodiesel	73
Tabela 2-12 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação com catálise heterogénea para produção de biodiesel	77
Tabela 2-13 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação em condições supercríticas	80
Tabela 2-14 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, extraído [18]	88
Tabela 2-15 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado (cont.), extraído [18].....	89
Tabela 2-16 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado (cont.), extraído [18].....	90
Tabela 2-17 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado (cont.), extraído [18].....	91
Tabela 2-18 - Norma EN 14214:2012, outras propriedades, extraído [18]	92
Tabela 3-1 – Principais contaminantes encontrados nas matérias-primas adotadas na produção de HVO	116
Tabela 3-2 – Teor de contaminantes de algumas matérias-primas utilizadas na produção de HVO, antes de pré-tratamento, retirado de [120]	117

Tabela 3-3 –	Especificações para os <i>feedstocks</i> às unidades de hidrotratamento, retirado de [120].....	117
Tabela 3-4 –	Temperatura de ebulição de alguns AGL e triglicerídeos, retirado de [125]	127
Tabela 3-5 –	Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis	141
Tabela 3-6 –	Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis (cont.)	142
Tabela 3-7 –	Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis (cont.)	143
Tabela 3-8 –	Resumo de tecnologias disponíveis para produção de biocombustíveis via hidrogenação, adaptado de [16]	144
Tabela 3-9 –	Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidro-coprocessamento de matérias-primas renováveis e fósseis	173
Tabela 3-10 –	Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidro-coprocessamento de matérias-primas renováveis e fósseis	174
Tabela 3-11 -	Norma EN 15940:2016+A1:2018, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, adaptado de [18] [168] [216] [217] [218].....	180
Tabela 3-12 -	Norma EN 15940:2016+A1:2018, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, adaptado de [18] [168] [216] [217] [218].....	181
Tabela 3-13 –	Propriedades relevantes para o diesel verde, adaptado de [18] [168] [216] [217] [218].....	182
Tabela 4-1 –	Caracterização das biomassas lignocelulosicas de várias espécies florestais e subprodutos agroindustriais [221] [227]	200
Tabela 4-2 –	Caracterização dos carboidratos em algumas espécies de micro-algas, retirado de [231].....	201
Tabela 4-3 –	Produção, Importação e Consumo de bioetanol na EU, em milhões de litros (10 ³ m ³).....	203
Tabela 4-4 –	Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática.....	218
Tabela 4-5 –	Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática, continuação	219
Tabela 4-6 –	Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática, continuação	220
Tabela 4-7 –	Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática, continuação	221
Tabela 4-8 –	Caracterização das etapas da Glicólise [268] [269]	232

Tabela 4-9 – Caracterização das etapas da Fermentação Alcoólica [270]	233
Tabela 4-10 – Condições operativas do processo de fermentação <i>batch</i> [276]	238
Tabela 4-11 – Vantagens e desvantagens do processo de fermentação <i>batch</i> [225] [276]	238
Tabela 4-12 – Condições operativas do processo de fermentação contínuo [276]	242
Tabela 4-13 – Vantagens e desvantagens do processo de fermentação contínuo [225] [276]	242
Tabela 4-14 - Norma EN 15376:2014, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, complementado por [18] [309]	278
Tabela 4-15 - Norma EN 15376:2014, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, complementado por [18] [309]	279
Tabela 5-1 - Eixos prioritários de desenvolvimento tecnológico - ‘ <i>Priority Values Chains</i> ’ (PVC) [313]	296

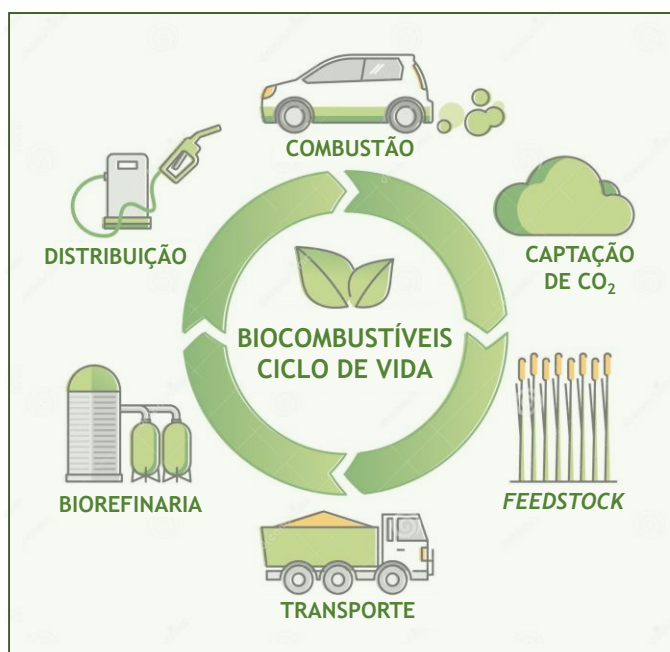
1 INTRODUÇÃO

“A transição energética é um imperativo categórico” [1] e um dos maiores desafios da sociedade, para o qual todas as fontes de energia sustentáveis devem ser chamadas a dar o seu contributo. Os biocombustíveis, não sendo porventura o maior *driver* para se atingir a neutralidade carbónica, terão um papel importante nessa jornada.

Com efeito, os biocombustíveis oferecem vantagens óbvias na substituição dos combustíveis fósseis no portfólio de energia final. A transição pode ser concretizada com um mínimo impacto na cadeia de valor, sendo que toda a rede de distribuição, a infraestrutura de retalho, as aplicações industriais, os motores de combustão interna e os aparelhos de queima podem ser convertidos com adaptações pequenas, prolongando a atividade de uma extensa base de ativos que, de outra forma, teria que ser descontinuada.

O biocombustível será tanto mais eficiente na transição energética quanto mais expressivas forem as suas poupanças de CO₂ face ao combustível fóssil que substitui. Esse cálculo deve abranger a totalidade do seu ciclo de vida, incluindo o CO₂ retirado da atmosfera, presente na forma de carbono nas matérias-primas que estiveram na sua origem, bem como as emissões inerentes à sua produção, distribuição e utilização. A Figura 1-1 apresenta de forma esquemática o ciclo de vida de um biocombustível.

Figura 1-1 – Ciclo de vida de um biocombustível



Pelas razões apontadas os biocombustíveis são uma solução de enorme relevância, que oferece resultados de curto prazo num dos setores que mais concorre para as emissões de CO₂: o setor dos transportes.

Este aspeto é enfatizado no Outlook de 2023 [2] da IEA (*International Energy Agency*), que apresenta as contribuições das energias limpas no setor dos transportes - biocombustíveis e energia elétrica -, com resultados inequivocamente mais favoráveis aos biocombustíveis. O balanço de 2022 registou uma ‘procura evitada de combustíveis fósseis’ de 1,67 mboe/dia¹, à custa de biocombustíveis - gasóleo verde² com 0,87 mboe/dia e gasolina verde³ com 0,80 mboe/dia -, contra 0,17 mboe/dia relativos à mobilidade elétrica [2]. Em 2028 a IEA apresenta projeções mais agradáveis para a mobilidade elétrica, mas ainda assim o saldo continua a ser confortavelmente favorável aos biocombustíveis [2].

Todavia, no médio prazo, deve-se reconhecer a ampla e decisiva importância da eletrificação no setor dos transportes, em particular no transporte terrestre de passageiros e de mercadorias, tanto na ferrovia como nos veículos ligeiros. Contudo, olhando para lá do curto prazo, os biocombustíveis⁴ continuam a apresentar-se como a solução mais viável para a aviação, bem como para segmentos como o transporte rodoviário de longo curso e o transporte marítimo. Será seguramente nestes domínios que a relevância dos biocombustíveis líquidos na transição energética se fará notar mais.

1.1 HISTÓRICO E PROJEÇÕES DO MERCADO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis começaram a tornar-se mais relevantes na trajetória para a neutralidade carbónica há sensivelmente duas décadas.

De acordo com a edição de 2023 do *Statistical Review of World Energy*, publicada pelo *Energy Institute*⁵ [3], o consumo global de biocombustíveis à passagem do ano 2000 perfazia pouco menos de 500 PJ⁶. Segundo a mesma fonte, no ano de 2022, essa procura era de 4317,7 PJ, ou seja, observou-se um aumento médio de 36,5% de 2000 a 2022 (ver Figura 1-2).

Outro aspeto digno de relevo é a maior contribuição dos substitutos de gasolina – bioetanol - no cabaz dos biocombustíveis líquidos, muito alicerçada nos mercados dos continentes norte e sul americanos. Note-se que, em 2022, o mercado norte e sul americano respondia por 61,5% da procura mundial de biocombustíveis.

¹ 10⁶ barris equivalentes de petróleo (boe)

² Biodiesel + HVO

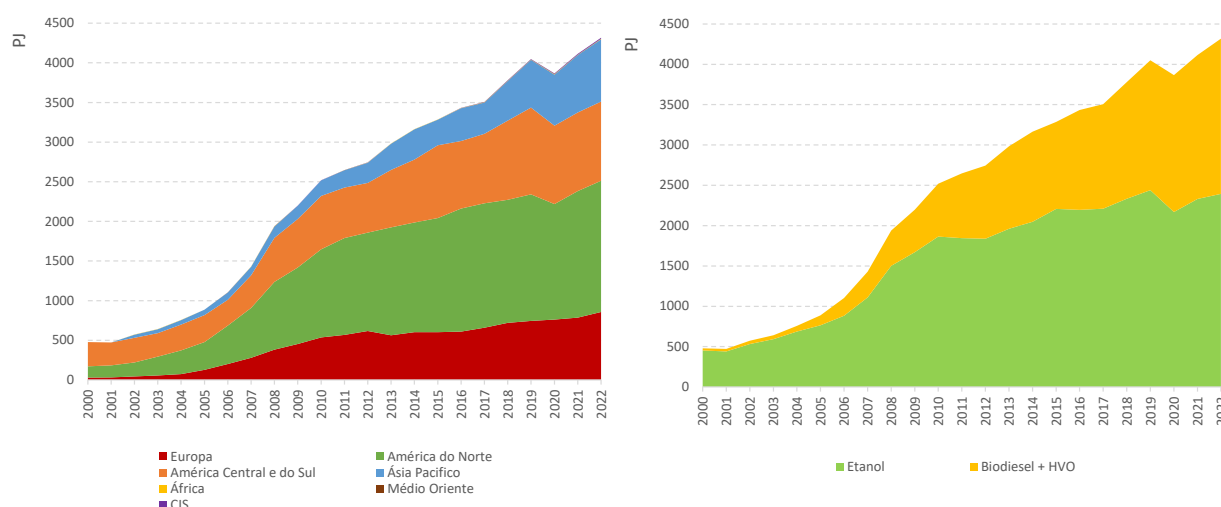
³ Bioetanol

⁴ Entenda-se como biocombustíveis, não apenas os substitutos da gasolina e do gasóleo, mas também os biocombustíveis gasosos – o biogás -, que no caso do transporte marítimo poderão desempenhar um papel de grande relevância na transição energética.

⁵ A *Statistical Review of World Energy*, do Energy Institute, é a base de dados do reputado BP *Statistical Review*.

⁶ PJ: Petajoule = 10¹⁵ Joules

Figura 1-2 – Evolução da procura mundial por biocombustíveis, com desagregação regional e por tipo de biocombustível [3]



Fonte: *Statistical Review of World Energy, 2023*

Para se ter uma melhor compreensão do mercado global de biocombustíveis, importa focar algumas das dinâmicas regionais.

Os continentes norte e sul americano têm sido responsáveis por aproximadamente 90% da produção mundial de bioetanol, muito à custa dos EUA e do Brasil (ver Figura 1-3) [4]. A produção de bioetanol nestes mercados está relacionada com a elevada penetração de veículos ligeiros a gasolina, cujo biocombustível de substituição é o etanol, e de veículos *flex-fuel*, que utilizam *blendings* E85 e E100⁷.

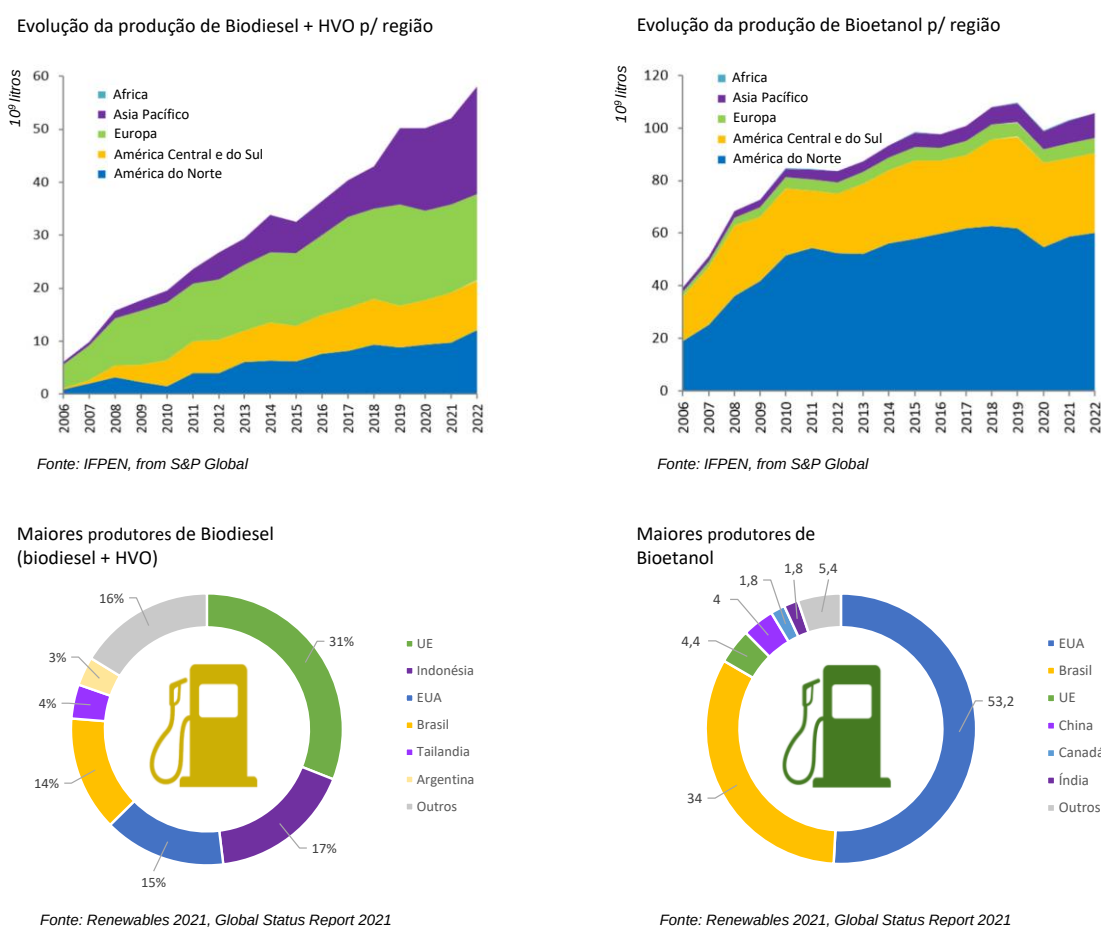
No que respeita ao biodiesel e HVO, o mercado Europeu tem sido o líder – em 2022, a UE-28 teve uma contribuição de 31% na produção mundial de substitutos do gásóleo (ver Figura 1-3) [5]. Este aspeto reflete a maior prevalência de veículos a gásóleo na Europa, incluindo os ligeiros, por comparação aos continentes norte e sul americanos.

Todavia, países como a Indonésia, os EUA e o Brasil também são produtores relevantes de biocombustíveis substitutos do gásóleo. Note-se que o gásóleo é, por natureza, o combustível de eleição para o transporte coletivo de pessoas e mercadorias e, nessa medida, a produção de biocombustíveis substitutos do gásóleo tem uma representação considerável nos vários mercados regionais.

⁷ o código 'E', refere-se à percentagem de etanol misturado na gasolina

Um aspeto interessante que se pode observar na Figura 1-2 é a retração da procura de biocombustíveis no ano 2020, por força das restrições de mobilidade que resultaram da pandemia de Covid-19. Analisando mais em detalhe a Figura 1-3, nota-se um impacto maior no bioetanol do que no biodiesel + HVO, o que é coerente com a menor perturbação sentida no setor do transporte de mercadorias por oposição a outras formas de mobilidade.

Figura 1-3 – Mercado global de biocombustíveis: a evolução regional e os maiores produtores



Tendo em conta a evolução recente, importa perspetivar o futuro a médio prazo dos biocombustíveis líquidos.

A IEA na sua edição do *Renewables 2023, Analysis and forecasts to 2028* [2], aponta as perspetivas de curto prazo para os biocombustíveis no setor dos transportes. Essas perspetivas assentam em cenários, com maior ou menor grau de compromisso face à transição energética, nomeadamente o ‘Main Case’ que assenta na continuidade das políticas e tendências atuais e o ‘Accelerated Case’ que reflete uma ambição reforçada (ver Figura 1-4).

Observa-se na Figura 1-4 que, independentemente dos cenários, a procura global por biocombustíveis continuará a crescer. Todavia, mesmo no cenário mais ambicioso, a taxa média anual de crescimento ficará aquém do sucedido entre 2000 a 2022 - no 'Main Case' a IEA estima um crescimento anual de 1,72% e no 'Accelerated Case' 6,82%, no período de 2023 a 2028, muito inferior aos 36,5% reportados de 2000 a 2022.

Figura 1-4 – Perspetivas de curto prazo para a procura global de biocombustíveis



Fonte: *Renewables 2023, Analysis and forecasts to 2028*, IEA

A médio prazo, o *World Energy Outlook* de 2023 da IEA [6] aponta para uma duplicação da procura de biocombustíveis em 2050 face a 2022, no cenário STEPS ('*Stated Policies Scenario*'⁸), e uma triplicação no cenário mais ambicioso APS ('*Announced Pledges Scenario*'), ainda assim longe das taxas de crescimento das primeiras duas décadas do século XXI.

⁸ Cenário (STEPS) baseia-se nas configurações políticas mais recentes, incluindo energia, clima e políticas industriais. O Cenário de 'Promessas Anunciadas' (APS) assume que todas as metas nacionais em matéria de energia e clima definidas pelos governos sejam cumpridas na íntegra e atempadamente.

1.2 COMPETIÇÃO POR RECURSOS VS ECONOMIA CIRCULAR

A aparente desaceleração do aumento da procura por biocombustíveis, num contexto de transição energética, é um tema de grande relevância, que merece uma análise atenta.

No ano 2000 a procura por biocombustíveis era muito baixa e refletia essencialmente a viabilidade técnico-económica dessa indústria, num ambiente político menos favorável do que o atual. À exceção do bioetanol nos EUA e no Brasil, o setor da bioenergia tinha pouca expressão e os incentivos económicos pouca visibilidade. Foi com a emergência da transição energética que os biocombustíveis conheceram um maior impulso, alavancado por apoios ao investimento, obrigações de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis e taxaço das emissões de CO₂.

Adicionalmente, o ponto de partida à entrada do século XXI era tão baixo que o incentivo ao crescimento da procura de biocombustíveis rapidamente produziu efeitos notáveis. Todavia, esse potencial de crescimento não é sustentável por diversas razões, entre as quais a intensidade de recursos necessários ao crescimento da produção de biocombustíveis.

Analisando as matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis no ano 2022, a principal conclusão que se pode extrair é a de que mais de 90% faziam parte, direta ou indiretamente, da cadeia alimentar humana, como por exemplo o milho, a cana-de-açúcar e a beterraba no caso da produção de bioetanol ou os óleos alimentares virgens no caso do biodiesel.

A competição por matérias-primas entre as indústrias dos biocombustíveis e a agroalimentar deve ser acautelada, de forma a assegurar a segurança da cadeia alimentar. Da mesma forma, as culturas energéticas, mesmo tratando-se de matérias não edíveis, requerem recursos como a água e terreno agrícola cuja disponibilidade não é ilimitada. É hoje inteiramente reconhecido que a inexistência de uma gestão adequada da biomassa potencia problemas ambientais, porventura tão complexos como a sustentabilidade dos sistemas energéticos.

Um dos exemplos mais notórios em que a proliferação das culturas energéticas para redução de emissões de GEE é manifestamente contraproducente é o caso da cultura das palmeiras-dendém, de onde provem o óleo de palma. “As palmeiras-dendém rendem mais óleo por hectare do que qualquer outra cultura”, tendo motivado desflorestação generalizada e perdas de biodiversidade na Indonésia e na Malásia, os dois maiores produtores mundiais de óleo de palma [7].

Este caso foi considerado como um exemplo de *ILUC - Indirect Land Use Change* - ou alteração indireta do uso da terra, provocando perda de biodiversidade e impactos ambientais de difícil reversão. A Comissão Europeia, através da Diretiva das Energias Renováveis, RED II, impôs o fim da utilização do óleo de palma

como *feedstock* para a indústria dos biocombustíveis, até 2030, e o Parlamento Europeu levanta questões da mesma natureza relativamente à soja [8]. O tema é pertinente e tem mobilizado a comunidade científica, incluindo instituições e investigadores nacionais [9].

Figura 1-5 – Floresta em zonas de turfeiras, na ilha de Bornéu, abatida para plantação de palmeiras-dendém [7]



Pelas razões apontadas, a sustentabilidade ambiental é também um dos imperativos da indústria dos biocombustíveis, que deve evoluir para outro tipo de matérias-primas, como por exemplo os resíduos orgânicos.

Com efeito, a produção de biocombustíveis a partir de resíduos já é uma realidade, ainda que com custos acrescidos face às culturas energéticas (ver Figura 1-6). No entanto, os benefícios relativos aos custos evitados com o tratamento de resíduos e as externalidades da promoção de uma economia circular ainda não estão devidamente apurados, o que permite encarar esta abordagem com algum otimismo.

O desenvolvimento futuro da indústria da bioenergia passa por este conceito: produzir energia sustentável à medida que se tratam resíduos. O enquadramento regulamentar, os incentivos políticos e económicos vão nesse sentido e as tecnologias têm evoluído para tornar os biocombustíveis avançados mais viáveis.

Figura 1-6 – Aproveitamento de resíduos para a produção de biocombustíveis



1.3 AS OPÇÕES POLÍTICAS PARA A BIOENERGIA

Conforme já se referiu, a evolução do mercado dos biocombustíveis dependerá do grau de compromisso dos decisores políticos com as metas nacionais e regionais já assumidas. Se cumpridas, na íntegra e atempadamente, a EIA estima que até 2050 a procura por biocombustíveis triplique face ao balanço de 2022, com as tecnologias a evoluírem no sentido de matérias-primas mais sustentáveis.

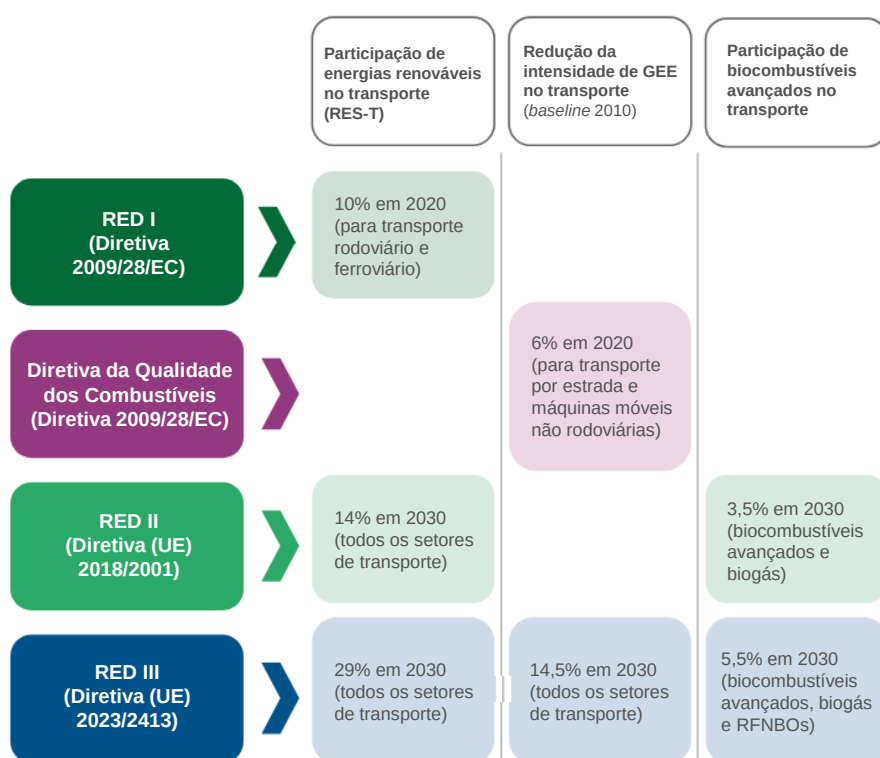
A Comissão Europeia, através das Diretivas relativas à promoção de energia de fontes renováveis - *Renewable Energy Directive* ou, abreviadamente, RED nas suas três versões –, tem procurado orientar as

políticas nacionais sobre os biocombustíveis líquidos, promovendo metas ambiciosas e simultaneamente sustentáveis sobre esta matéria.

Desde a RED I, publicada no ano 2009, a Comissão Europeia tem revisto em alta as metas para o setor dos transportes, conforme se pode observar na Figura 1-7.

No caso da RED III, publicada em 2023, a meta de participação das energias renováveis em 2030 nos transportes (RES-T) passou de 14% para 29%, devendo materializar-se numa redução mínima de 14,5% das emissões de GEE nesse setor. Esta meta é muito mais ambiciosa do que a estabelecida na RED II, devendo ser concretizada por todas as fontes renováveis, incluindo a mobilidade elétrica. A RED III impõe também uma participação mínima de 5,5%, em 2030, de biocombustíveis avançados, biogás e RFNBOs (*Renewable liquid or gaseous Fuels of Non-Biological Origin*)⁹ na procura de energia final dos transportes, materializando a transição para matérias-primas mais sustentáveis na produção de biocombustíveis.

Figura 1-7 – Metas de Sustentabilidade estabelecidas na Legislação Comunitária para o setor dos transportes, retirado de [10]



Fonte: ECA, European Court of Auditors

⁹ RFNBO: *Renewable liquid or gaseous Fuels of Non-Biological Origin*, são os combustíveis líquidos ou gasosos sintéticos.

No que respeita a matérias-primas a RED III manteve a limitação de 7% de participação no consumo final de energia no setor dos transportes para as culturas alimentares¹⁰ e outras matérias-primas com integração direta ou indireta na cadeia alimentar humana.

Esta limitação não é mais severa porque o processamento de alguns resíduos nas fábricas existentes requer *blendings* de matérias-primas de boa qualidade com *feedstocks* de pior qualidade – como por exemplo misturas de óleos alimentares virgens com óleos alimentares usados para controlo de acidez na transesterificação alcalina. Outro argumento a favor é a complementaridade entre a indústria dos biocombustíveis e a agroalimentar, dentro de limites adequados. As culturas alimentares que promovem a alteração indireta do uso da terra (ou *ILUC*) deixam de ser elegíveis para o cumprimento das metas a partir de 2030.

Figura 1-8 – Metas de Sustentabilidade estabelecidas, retirado de [10]

		 Culturas alimentares	 Biocombustíveis avançados (Parte A do Anexo IX)	 Biocombustíveis residuais (Parte B do Anexo IX)	
RES (Participação de energias renováveis)	2020-target				
	2030-target				
RES nos transportes	2020-target				
	2030-target				
Redução de GEE	2020-target				
Sub-target para biocombustíveis avançados e biogás	2022+	N/A		N/A	
					
Valor reportado corresponde ao consumo efetivo		Valor limitado ao nível de 2020, sem exceder 7% do consumo final de energia nos transportes	Valor contado como o dobro do seu conteúdo energético	Não se contabilizam as matérias-primas consideradas como ILUC para as metas vinculativas	Valor limitado a 1,7% do consumo final de energia nos transportes

Fonte: ECA, European Court of Auditors, baseado no RED I, RED II e RED III

¹⁰ Culturas energéticas como a colza, culturas açucareiras como a beterraba e a cana-de-açúcar ou culturas alimentares como o milho, o trigo, entre outras.

Os biocombustíveis produzidos a partir de matéria residual (partes A e B do Anexo IX) são elegíveis para dupla contagem¹¹, sendo que os da parte B estão limitados a uma participação de 1,7% do consumo final de energia nos transportes.

Esta limitação assenta no princípio que a valorização desses resíduos pela indústria dos biocombustíveis deve ter um âmbito geográfico restrito, ou seja, não se pretende a deslocalização da produção de biocombustíveis face à proveniência dos resíduos por aumentar as emissões de CO₂ no ciclo de vida desses biocombustíveis (ver Figura 1-1). Por outro lado, também se pretende limitar a criação de resíduos como os óleos alimentares usados que, por força de incentivos económicos, possam ter uma valorização artificialmente superior aos óleos alimentares virgens. Todavia, essa limitação pode ser derogada em virtude de um pedido fundamentado à Comissão Europeia por um Estado-Membro, desde que os argumentos apresentados sejam considerados válidos.

1.4 AS OPÇÕES TECNOLÓGICAS

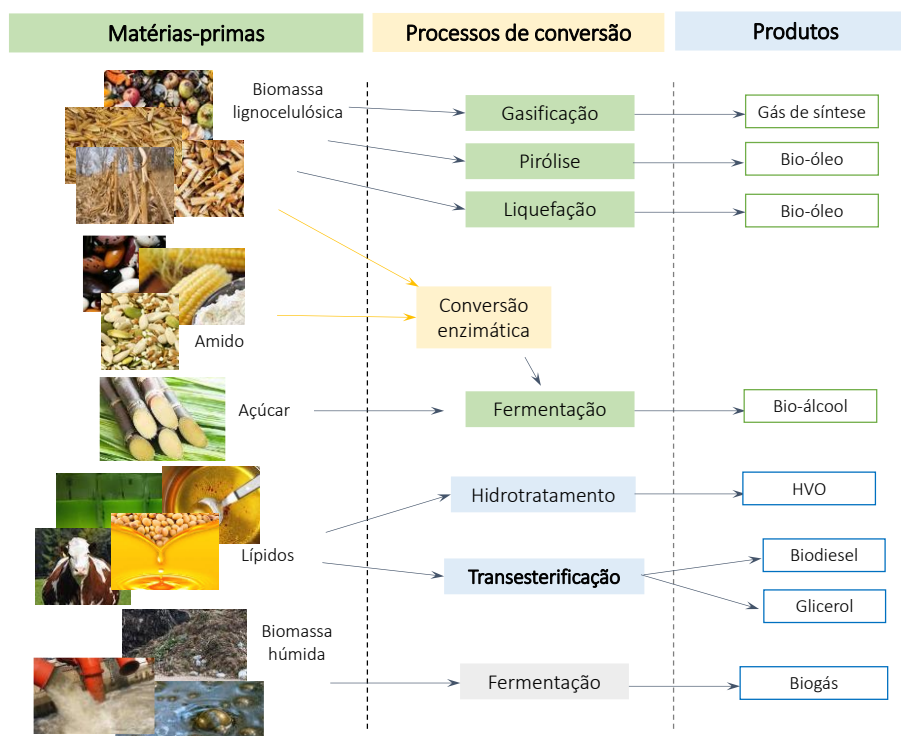
As opções tecnológicas para a produção de biocombustíveis são sobejamente conhecidas, e não se podem considerar particularmente inovadoras (ver Figura 1-9). Todavia, o processamento de determinadas matérias-primas não tem sido considerado economicamente viável sem incentivos ou internalização de benefícios ambientais, sobretudo se o termo de comparação são combustíveis fósseis num ambiente de mercado pouco restritivo.

No atual paradigma esta biomassa de ‘pior qualidade’ reentra na equação. As evoluções tecnológicas em curso prendem-se essencialmente com a conversão destas matérias-primas, nomeadamente resíduos orgânicos de várias proveniências no caso do biodiesel e do HVO e matérias lignocelulósicas no caso do bioetanol.

Nesta publicação, considerou-se apenas a bioenergia que pode substituir os combustíveis derivados do petróleo no presente ou no curto prazo. Estão nesta circunstância o biodiesel obtido via transesterificação, o bioetanol obtido por fermentação/destilação e os hidrocarbonetos obtidos por hidroprocessamento de gorduras animais e vegetais. Posto de outra forma, a bioenergia na forma líquida obtida por conversão de lípidos e carboidratos.

¹¹ As incorporações físicas de matérias-primas elegíveis para dupla contagem são reportadas pelo dobro do seu conteúdo energético

Figura 1-9 – Matérias-primas, vias de conversão e biocombustíveis



BIODIESEL

O biodiesel é um combustível renovável para utilização em motores de combustão interna a gasóleo. Utiliza como matérias-primas os óleos vegetais, tais como os óleos de colza, de soja, de palma ou os óleos alimentares usados, as gorduras animais e combinações dessas matérias.

O biodiesel é obtido através da reação de transesterificação, que converte lípidos em ésteres alquílicos de cadeia longa, ou biodiesel, e glicerina.

O biodiesel é utilizado misturado com gasóleo fóssil, tendo como vantagens a menor emissão de gases com efeito de estufa (GEE), compostos de enxofre e partículas, para além de melhorar as propriedades de lubrificação do gasóleo fóssil. Tem como desvantagens um menor conteúdo energético e maiores emissões de NOx (óxidos de azoto).

HVO (HYDROTREATED VEGETABLE OILS) E SAF (SUSTAINABLE AVIATION FUEL)

Os HVO (*hydrotreated vegetable oils*), ou óleos vegetais hidrotratados são também designados por gasóleo verde ou HEFA (*hydroprocessed esters and fatty acids*) e são produzidos através do hidroprocessamento de óleos e gorduras - que também podem ser utilizados na produção de biodiesel. De uma forma genérica,

os requisitos das matérias-primas para a produção de HVO são menos exigentes do que para a produção do biodiesel, permitindo o uso de resíduos de baixa qualidade.

Os HVO/HEFA são hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear que são livres de compostos aromáticos, oxigénio e enxofre e possuem um elevado número de cetano. São produzidos em biorefinarias dedicadas ou coprocessados com derivados de petróleo em refinarias convencionais - tipicamente em misturas com baixo teor de matéria renovável (<5% - 10% em peso).

A conversão de lípidos em hidrocarbonetos por hidroprocessamento – reação catalítica com excesso de hidrogénio - pode motivar reações de craqueamento e isomerização, obtendo-se uma diversa gama de produtos entre os quais o *bio-jet fuel*, a gasolina verde e frações ligeiras (como propano). O tipo de produtos depende da seletividade dos catalisadores e condições operativas.

Os SAF (*Sustainable Aviation Fuel*) são combustíveis de aviação sustentáveis, como o *bio-jet fuel*, obtidos por hidroprocessamento e são presentemente a opção mais viável para a descarbonização do transporte aéreo.

BIOETANOL

O principal combustível renovável para substituição da gasolina nos motores de combustão interna é o bioetanol.

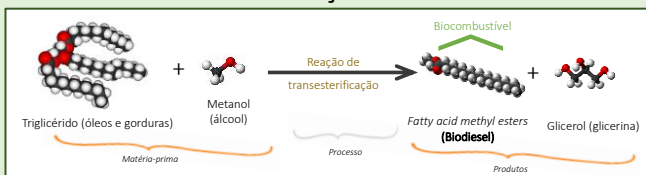
O bioetanol obtém-se da fermentação de açúcares presentes em matérias vegetais e pode ser usado como aditivo na gasolina – misturas E5 e E10¹² - ou até como combustível alternativo - por exemplo o E85 ou E100 nos veículos com motores *flex-fuel*.

As matérias-primas mais utilizadas são o milho e a cana-de-açúcar. O bioetanol de segunda geração, feito a partir de biomassa lignocelulósica, não concorre com a indústria agroalimentar por matérias-primas e recursos agrícolas; antes pelo contrário, utiliza frequentemente os resíduos agrícolas como matérias-primas. Todavia, apesar dessa complementaridade, a produção é mais complexa e dispendiosa.

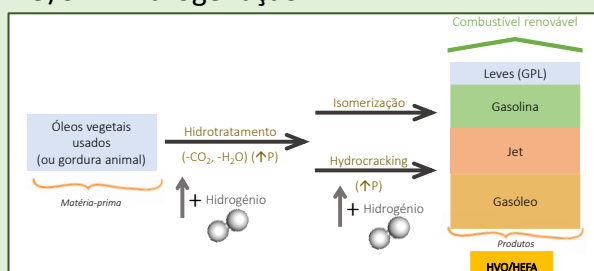
A Figura 1-10 apresenta uma breve descrição dos biocombustíveis líquidos, que serão objeto de caracterização detalhada nos próximos capítulos.

¹² o código 'E', refere-se à percentagem de etanol misturado na gasolina

Figura 1-10 – Descrição simplificada dos principais biocombustíveis líquidos

Biodiesel: transesterificação

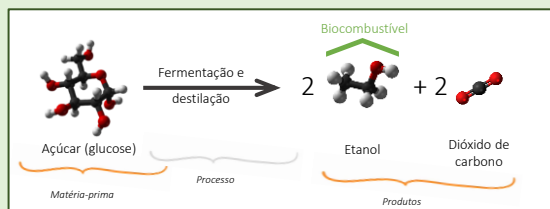
Utiliza óleos vegetais (virgens e usados), gorduras animais e outras fontes de gordura residuais + um álcool de cadeia curta. O biodiesel é um éster, compatível com o gasóleo mas quimicamente diferenciado. O biodiesel é produzido em fabricas dedicadas e tem como subproduto a glicerina.

**HVO/SAF: hidrogenação**

Utiliza óleos vegetais (virgens e usados), gorduras animais e outras fontes de gordura residuais + hidrogénio. Os HVO (*hydrotreated vegetable oils*) são hidrocarbonetos, normalmente parafinas saturadas, quimicamente indiferenciados dos combustíveis fósseis.

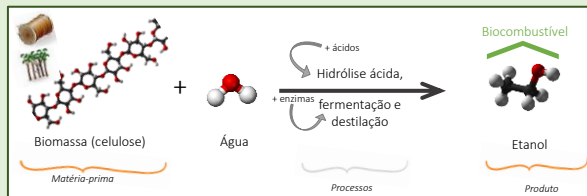
Os HVO são produzidos em biorefinarias dedicadas ou em refinarias convencionais, coprocessados com *feedstocks* derivados do petróleo.

O SAF (*Sustainable Aviation Fuel*) obtém-se igualmente por hidrogenação e, tanto a produção de HVO como SAF, tem como coproduto propano renovável (C3).

**Etanol: fermentação**

Converte carboidratos em etanol.

O bioetanol 1G utiliza matérias-primas como a cana-de-açúcar, beterraba, milho, mandioca, etc. Nas culturas açucareiras, como a cana e a beterraba, os açúcares fermentáveis são simples de extrair. Nas culturas amiláceas, como o milho e outros cereais, o amido tem que ser hidrolisado para se obter glucose fermentescível.



O bioetanol 2G utiliza biomassa lignocelulósica, tendo processos de pré-tratamento e hidrólise mais complexos. A produção de bioetanol 2G ainda não beneficia de tecnologias maduras.



2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A produção de biodiesel através da reação de transesterificação é, nos dias de hoje, a via preferencial para a obtenção de biocombustíveis substitutos do diesel fóssil. A nível europeu (EU-28), no ano 2022, o biodiesel obtido via transesterificação representou aproximadamente 77% do cabaz de incorporações de biocombustíveis no gasóleo rodoviário.

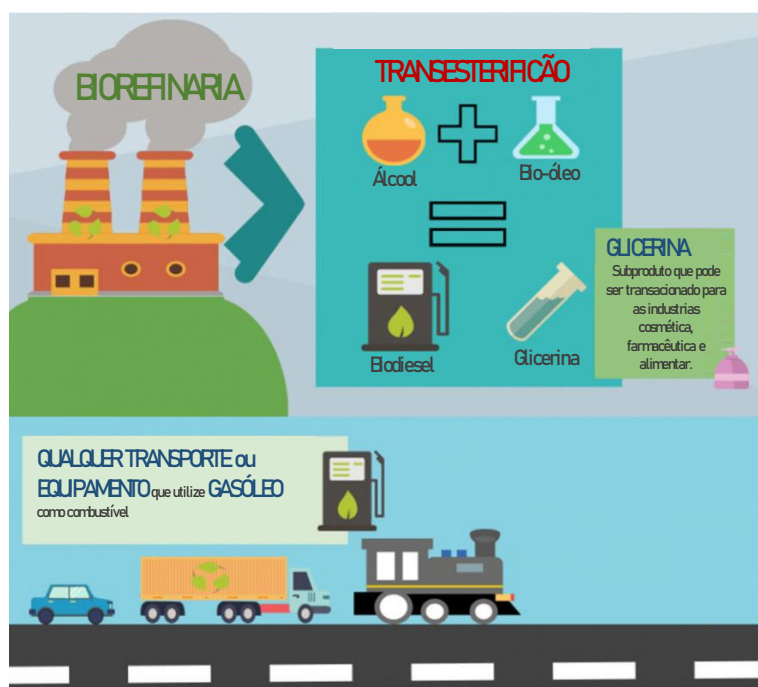
A transesterificação tem como reagentes um bio-óleo, com um teor elevado em triglicéridos, e um álcool de cadeia curta - o metanol, o etanol ou o butanol [11] - dando origem a biodiesel e glicerina. Em ambiente industrial a reação ocorre na presença de um catalisador, tipicamente uma solução de hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) ou metilatos (KOCH_3 e NaOCH_3).

Os bio-óleos poderão ser edíveis, como por exemplo os óleos alimentares virgens, nomeadamente os óleos de soja, de palma, de girassol, de amendoim, etc., ou *feedstocks* não edíveis como o óleo de colza, o óleo alimentar usado, gorduras animais, sebo, entre outros [11].

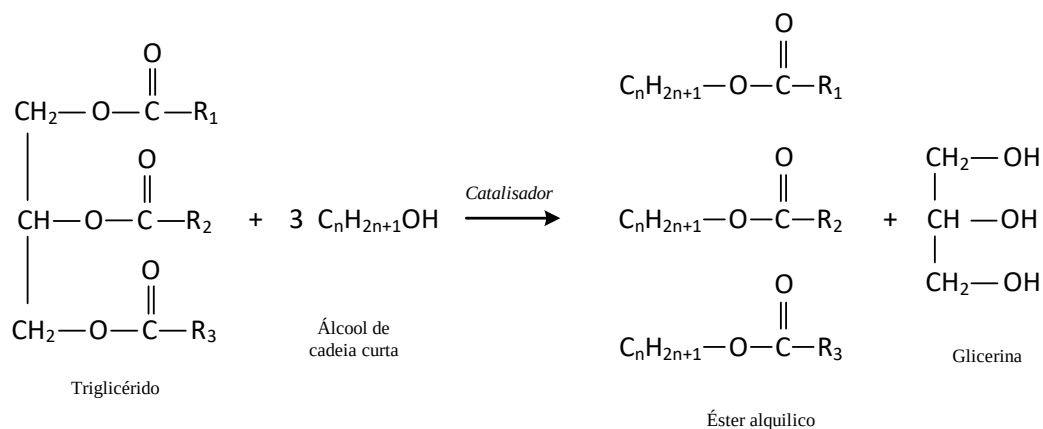
Para além do biodiesel, a reação de transesterificação também dá origem a glicerina - um produto com valor de mercado, que pode ser transacionado e direcionado para as indústrias cosmética, farmacêutica e alimentar. A figura seguinte apresenta esquematicamente a produção de biodiesel via transesterificação.

Figura 2-1 – Produção de biodiesel via transesterificação

(adaptado de [Inhabitat](#))



Na transesterificação obtém-se um éster (o biodiesel) a partir de um outro éster (o triglicérido), sendo a reação apresentada na equação seguinte (equação 2.1).



Equação 2.1

O biodiesel obtido via transesterificação é um éster alquílico, tendo propriedades distintas do diesel fóssil (parafina linear), conforme pode ser constatado na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 – Comparação entre biodiesel obtido via transesterificação e diesel fóssil

Propriedade	Unidades	Diesel EN 590	Biodiesel EN 14214
Composição*		Hidrocarboneto (C ₁₀ -C ₂₁)	Éster Alquílico (C ₁₂ -C ₂₂)
Teor de oxigénio*	%	0	11
Teor de carbono*	%	13	12
Densidade a 15°C	g/cm ³	0,82-0,85	0,86 – 0,90
Viscosidade cinemática a 40°C	C.st	2,0 - 4,5	3,5 – 5,0
Ponto de flash	°C	Min 55	Min 101
Teor de enxofre	ppm	10	10
Poder calorífico*	MJ/kg	45	37,3
Número de cetano	---	Min 51	Min 51

* não especificado nas normas EN590 e EN14214, retirado de [11]

Uma das propriedades que mais distingue o biodiesel obtido via transesterificação do diesel fóssil é a viscosidade, normalmente mais elevada no biodiesel. Este aspeto impacta no desempenho dos motores de combustão interna, promovendo a colmatagem de filtros e injetores, sendo um aspeto limitador da

incorporação de biodiesel no gasóleo rodoviário. Por outro lado, o biodiesel mais viscoso tem propriedades lubrificantes diminuindo o desgaste do motor.

O biodiesel obtido via transesterificação é também caracterizado por ter menor conteúdo energético do que o diesel fóssil.

Nos próximos subcapítulos será apresentada uma caracterização das tecnologias de produção de biodiesel, via transesterificação, a qual irá detalhar os seguintes aspetos:

- As matérias-primas aplicáveis, incluindo a classificação;
- Os processos de pré-tratamento das matérias-primas, com especial ênfase na eliminação dos ácidos gordos livres;
- Os métodos de produção, em particular o tipo de catalisadores adotados;
- Separação e tratamento dos produtos da reação de transesterificação;
- Descrição dos principais equipamentos processuais, nomeadamente os reatores e os processos de separação;
- As propriedades do biodiesel, incluindo a sua relação face às matérias-primas adotadas

Será ainda feita uma revisão sobre o mercado do biodiesel, obtido via transesterificação, por forma a se chegar a valorização desta *commodity*.

2.1 AS MATÉRIAS-PRIMAS

O biodiesel é considerado um combustível amigo do ambiente, biodegradável, não tóxico e mais neutro em carbono. É feito a partir de matérias-primas edíveis ou não edíveis, incluindo outras fontes de triglicerídeos. A produção de biodiesel depende da disponibilidade de matérias-primas e do seu custo.

Conforme referido acima, o biodiesel é comumente produzido através da reação de transesterificação, que tem como reagentes um bio-óleo, com um teor elevado em triglicéridos, e um álcool de cadeia curta.

A seleção da(s) matéria(s)-prima(s) é a primeira etapa no processo de produção de biodiesel, tendo um impacto significativo em diversas variáveis, como a pureza, o preço, a composição e, inclusivamente, o método de conversão usado na produção.

Os biocombustíveis, incluindo o biodiesel, classificam-se de acordo com as matérias-primas que estão na sua origem, sendo adotada a classificação de 1ª a 4ª geração, conforme apresentado seguidamente:

- **Biodiesel de 1ª geração** – é produzido a partir de matérias-primas edíveis, que podem fazer parte direta ou indiretamente da cadeia alimentar humana, como por exemplo óleos de colza, de soja, de coco e de palma, bem como azeite, óleo de mostarda, entre outros.
- **Biodiesel de 2ª geração** – é produzido a partir de matérias-primas não edíveis, como por exemplo os óleos de *Nagchampa*, de *Jatropha*, de *Neem*, de *Calophylluminophyllum*, de *Karanja*, de semente de borracha e de *Mahua*.

A utilização de óleos de 2ª geração permite ultrapassar alguns dos constrangimentos subjacentes à utilização de matérias-primas da fileira agroalimentar, não sendo necessário replantar culturas e manter a qualidade de terras agrícolas.

Porém, os combustíveis de segunda geração também apresentam algumas desvantagens, tais como baixos rendimentos, sobretudo os decorrentes da utilização dos óleos de *Jojoba*, de *Jatropha* e de *Karanja*, precisamente os mais utilizados na produção de biodiesel de 2ª geração.

- **Biodiesel de 3ª geração** – tem como matérias-primas de base as microalgas, os óleos alimentares usados, o óleo de peixe e as gorduras animais.

As vantagens mais significativas do biodiesel de terceira geração são a menor concorrência por terras agrícolas e o conseqüente menor impacto na cadeia alimentar.

As principais desvantagens da utilização destas matérias são os elevados custos de processamento, assim como as necessidades de luz solar no caso das microalgas, as dificuldades de produção em grandes quantidades e a extração do óleo.

- **Biodiesel de 4ª geração** – corresponde aos biocombustíveis obtidos via processos fotobiológicos.

Podem ser utilizadas uma grande variedade de matérias-primas, com fornecimento ilimitado e a baixo custo, através de processos de biologia sintética. A sustentabilidade e o crescimento a longo prazo do biodiesel de 4ª geração dependem do desenvolvimento de soluções inovadoras, *nature-based*, que aproveitem a energia solar e a convertam numa fonte sustentável de energia.

Os óleos edíveis são considerados matérias-primas para produção de biodiesel de 1ª geração e, nessa medida, podem ter um impacto negativo na cadeia alimentar. Adicionalmente, as necessidades de área e processos de cultivo, incluindo fertilizantes e água, elevam o custo das matérias-primas e do biodiesel. Para ultrapassar o principal desafio da utilização de óleos edíveis, nomeadamente a escassez de alimentos, está a ser dada ênfase às matérias-primas provenientes de óleos não edíveis [12].

O uso de matérias-primas de 2ª geração na produção de biodiesel [12], designadamente os óleos não edíveis, acarreta benefícios substanciais no que respeita à intensidade do uso da terra, uma vez que as culturas são mais tolerantes e adaptáveis a diferentes condições ambientais e de cultivo. Adicionalmente, muitas das culturas energéticas enquadráveis nas matérias-primas de segunda geração são vegetação autóctone, tendo um impacto positivo no combate às alterações climáticas e no balanço de CO₂ [13].

As matérias-primas de 3ª geração, onde se incluem a gordura de aves, o sebo animal, os óleos alimentares usados, entre outras, são classificados como matéria residual. O seu processamento acarreta custos elevados [14], todavia, permite gerar sinergias em atividades de requalificação e valorização de resíduos. A utilização de resíduos urbanos e efluentes como matérias-primas para a produção de biodiesel é discriminada positivamente na legislação nacional e comunitária, como já se referiu e adiante se fará notar.

2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

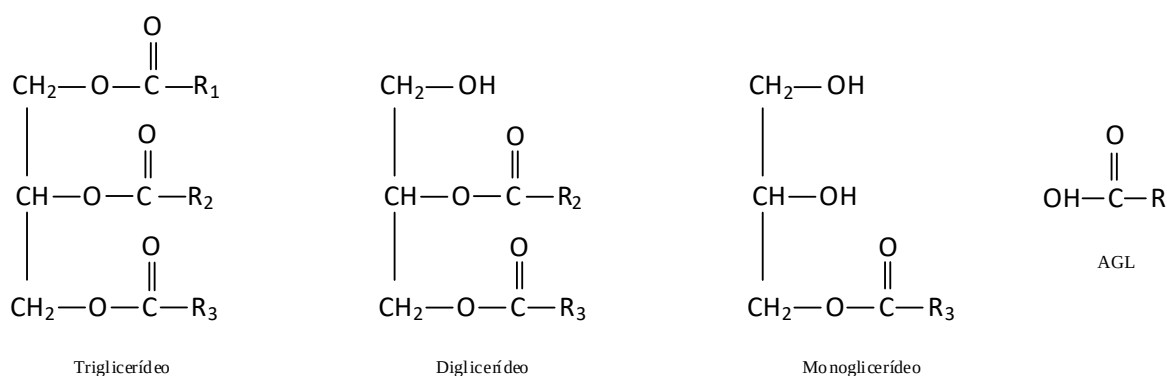
O biodiesel produzido via transesterificação requer glicerídeos como reagentes da reação principal, em particular triglicéridos (ver equação 2.1), sem o prejuízo de se poderem converter também os ácidos gordos livres (AGL) em esteres alquílicos (biodiesel), via reação de esterificação, como adiante de explanará.

Os glicerídeos essenciais às reações de transesterificação estão presentes nos óleos vegetais, nas gorduras animais, em algas, e em matérias residuais diversas. A caracterização das matérias-primas por categorias foi realizada no subcapítulo anterior, cabendo agora caracterizar do ponto de vista químico essas matérias-primas e especificar de que formam impactam na qualidade do biodiesel.

2.1.1.1 OS GLICERÍDEOS E OS ÁCIDOS GORDOS

Os glicerídeos são lípidos que consistem genericamente em moléculas de glicerol ($C_3H_8O_3$) ligadas a uma, duas ou três cadeias orgânicas de ácidos gordos. Quando os glicerídeos estão ligados a três cadeias de ácidos gordos são chamados de triglicerídeos ou triglicéridos. Os ácidos gordos livres (AGL) são os ácidos carboxílicos, sem ligação à molécula de glicerol. A Figura 2-2 apresenta a estrutura química dos glicerídeos e dos AGL.

Figura 2-2 – Estrutura química dos glicerídeos e dos ácidos gordos livres (AGL)



Os radicais orgânicos R, R1, R2 e R3 são cadeias de carbono e hidrogénio - grupos alquila -, podendo, todavia, a cadeia estar ou não saturada.

Conforme se depreende, um biodiesel obtido por transesterificação não tem características indiferenciadas conforme a matéria-prima que lhe deu origem. A composição dos radicais orgânicos varia conforme a matéria-prima e estes impactam bastante nas características do biodiesel obtido.

A Tabela 2-2 e a Tabela 2-3 apresentam uma caracterização resumida dos AGL, que, tanto na sua forma livre como nas cadeias dos glicerídeos, podem ser encontradas nas matérias-primas usadas na produção de biodiesel, ou seja, os radicais orgânicos dos glicerídeos encontram correspondência nos AGL identificados.

Tabela 2-2 – Caracterização resumida dos ácidos gordos [15]

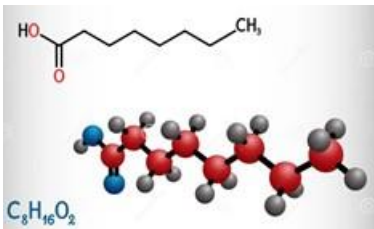
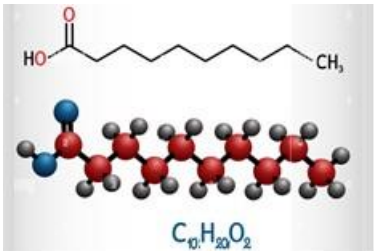
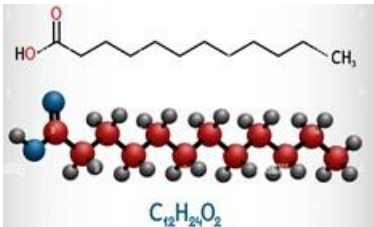
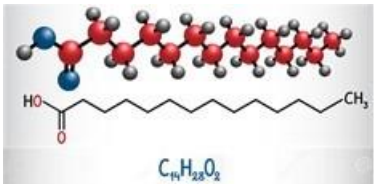
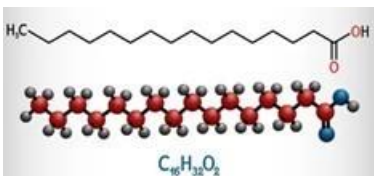
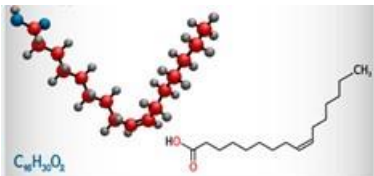
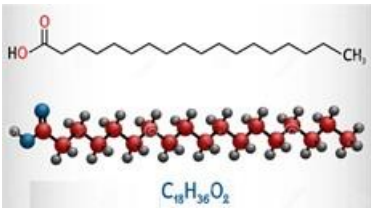
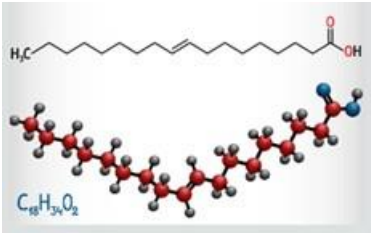
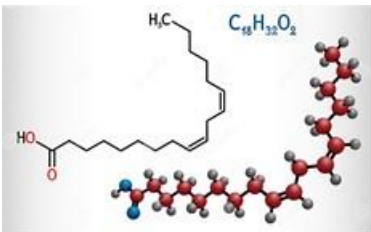
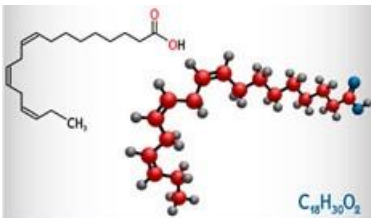
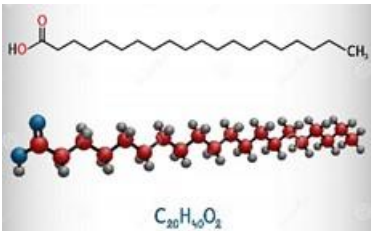
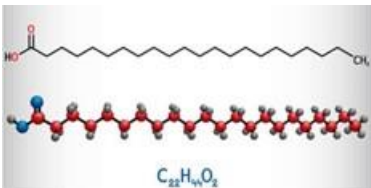
Ácido Gordo	Estrutura	Observações
Caprílico (C8:0) Ponto de fusão: 16-17°C; Ponto de ebulição: 237 °C; Densidade: 910 g/cm ³ .		É encontrado em sua forma natural nos coqueiros e no leite materno.
Cáprico (C10:0) Ponto de fusão: 31,6 °C; Ponto de ebulição: 269 °C; Densidade: 893 g/cm ³ .		É encontrado no óleo de coco (10%), no óleo de palma (4%) e no leite de vários mamíferos.
Láurico (C12:0) Ponto de fusão: 43,2 °C; Ponto de ebulição: 298,9 °C; Densidade: 880 g/cm ³ .		É encontrado no óleo de coco, óleo de loureiro e óleo de semente de palma. Leite humano (6,2%), no leite de vaca (2,9%) e no leite de cabra (3,1%).
Mirístico (C14:0) Ponto de fusão: 54,4 °C; Ponto de ebulição: 326,2 °C; Densidade: 862 g/cm ³ .		Além da noz-moscada, o ácido mirístico pode ser encontrado no óleo de palma, manteiga e no espermacete do cachalote.
Palmítico (C16:0) Ponto de fusão: 62,9 °C; Ponto de ebulição: 351 °C; Densidade: 853 g/cm ³ .		É o principal componente do óleo de palma. O leite e derivados (manteiga, queijo) e a carne bovina também o contêm.
Palmitoleico (C16:1) Ponto de fusão: -0,1 °C; Ponto de ebulição: ---; Densidade: 894 g/cm ³ .		Também designado por ácido delta-9-cis-hexadecénico. É um ácido gordo ômega-7 monoinsaturado, comum no tecido adiposo humano, com maior concentração no fígado. Presente no óleo de sardinha (15%), no óleo de macadâmia (17%), no óleo de espinheiro marítimo (19-29%).

Tabela 2-3 – Caracterização resumida dos ácidos gordos (cont.) [15]

Ácido Gordo	Estrutura	Observações
Estearico (C18:0) Ponto de fusão: 69,3 °C; Ponto de ebulição: 361 °C; Densidade: 847 g/cm ³ .		Presente em óleos e gorduras animais e vegetais.
Oleico (C18:1) Ponto de fusão: 13-14 °C; Ponto de ebulição: 360 °C; Densidade: 895 g/cm ³ .		É um ácido gordo monoinsaturado da série ômega 9. No azeite e no óleo de abacate pode ter concentrações acima de 70%. Também está presente em altas concentrações nos óleos de sementes de uva, de canola, de sésamo, de girassol, de soja, de palma, de polpa de macaúba e em animais marinhos, como o tubarão e o bacalhau.
Linoleico (C18:2) Ponto de fusão: -5 °C; Ponto de ebulição: 230 °C; Densidade: 900 g/cm ³ .		Também designado por ácido 9-12-octadecadienoico. É um ácido gordo poli-insaturado da série ômega-6. Presente em grandes concentrações no óleo de soja, óleo de girassol e nas gorduras animais (carneiro, porco e aves).
Linolenico (C18:3) Ponto de fusão: -11 °C; Ponto de ebulição: 232 °C; Densidade: 916 g/cm ³ .		Também designado por ácido 9,12,15-Octadecatrienóico. É um ácido gordo poli-insaturado da série ômega-3. Encontrado principalmente na linhaça e chia. Entre os cereais e as leguminosas, a aveia, o arroz, o feijão, a ervilha e a soja, constituem importantes fontes desse ácido. Nos óleos vegetais, a maior concentração ocorre no óleo de linhaça.
Araquídico (C20:0) Ponto de fusão: 75,4 °C; Ponto de ebulição: 328 °C; Densidade: 824 g/cm ³ .		Encontra-se na manteiga de cupuaçu (7%), no óleo de amendoim (1,1–1,7%), no óleo de milho (3%) e na manteiga de cacau (1%).
Beénico (C22:0) Ponto de fusão: 80 °C; Ponto de ebulição: 306 °C; Densidade: ---.		Encontra-se no óleo de Bem (9%), que é extraído das sementes da acácia-branca, e em menores quantidades no óleo de colza (canola) e no óleo de amendoim.

A caracterização apresentada na Tabela 2-2 inclui a designação dos AGL, incluindo as suas fórmulas químicas e estruturas moleculares e, ainda, se se tratam de compostos saturados ou insaturados. São também apontadas propriedades como os pontos de fusão, de ebulição e a densidade.

Os pontos de fusão e de ebulição dos AGL são propriedades muito importantes, porque encontram correspondência com as volatilidades dos triglicerídeos, com as mesmas cadeias orgânicas, as quais impactam as *‘propriedades de inverno’* do biodiesel produzido.

As *‘propriedades de inverno’* do biodiesel, em particular o CFPP (*Cold Filter Plugging Point*)¹³, cujos limiares para a incorporação nos combustíveis se encontram estabelecidos na Norma EN14214, é uma propriedade de grande relevância, com critérios muito exigentes no período de inverno que não se conseguem cumprir com uma grande variedade de matérias-primas. De acordo com a Norma EN14214, o CFPP entre 16 de novembro e 28 de fevereiro deve ser de -20°C.

Tendo em conta as propriedades apresentadas na Tabela 2-2, que impactam na volatilidade dos AGL, designadamente os pontos de fusão e de ebulição, é possível constatar o seguinte:

- Os AGL com menor comprimento de cadeia orgânica são os mais voláteis – têm menor ponto de fusão;
- todavia, o que mais impacta na volatilidade dos AGL é a insaturação das cadeias, ou seja, quanto mais insaturado for o AGL maior é a sua volatilidade.

Importa por isso ter claro que as matérias-primas adequadas à produção de biodiesel, que cumpram as especificações da Norma EN14214 para o período de inverno, são as que têm maior composição de glicerídeos e AGL insaturados, ou seja, as que tenham nas cadeias orgânicas mais ligações duplas carbono-carbono.

Todavia, um biodiesel com mais ligações duplas carbono-carbono nos grupos orgânicos é mais propenso à oxidação. A estabilidade oxidativa¹⁴ é outra das especificações estabelecidas na Norma EN14214, pelo que um biodiesel produzido com matérias-primas mais instauradas, que cumpra as especificações da norma para o período de inverno, deve ter como aditivo com um composto antioxidante.

¹³ O CFPP é a temperatura mínima de operação a que é possível filtrar 20 mililitros de combustível durante 60 segundos, sob condições de arrefecimento rápido e um vácuo de 2 kPa. A especificação deste parâmetro varia consoante o clima do país ou região onde o combustível é utilizado [18].

¹⁴ O biodiesel é propenso à degradação oxidativa, apresentando problemas de estabilidade. Através do número e posição das cadeias olefinicas insaturadas é possível determinar o grau de oxidação. Esta degradação deve-se à exposição à luz e elevadas temperaturas e à presença de metais e peróxidos. Os compostos polimerizados que resultam da oxidação levam a um aumento da viscosidade do combustível e afetam o seu desempenho [18].

As propriedades e as especificações do biodiesel, de acordo com a Norma EN14214, serão revisitadas e caracterizadas com maior detalhe no subcapítulo 2.5.

2.1.1.2 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS

Os óleos vegetais são extraídos a partir das oleaginosas, através de processos adequados, e são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), que à temperatura de 20 °C têm um aspeto líquido. As gorduras vegetais, por sua vez, têm um aspeto sólido à temperatura de 20 °C. Os óleos e as gorduras vegetais são formados predominantemente por triglicerídeos.

Apesar de outras partes das plantas oleaginosas poderem ser utilizadas na obtenção do óleo vegetal, a extração dá-se maioritariamente a partir das sementes, dos frutos e dos grãos. Estas matérias passam por etapas iniciais antes da extração de óleos, designadamente:

- Limpeza, secagem e acondicionamento utilizando métodos como gradeamento, peneiração e eletroímãs.
- A decorticação, que é a separação das cascas, se as houver.
- A trituração para redução do tamanho dos grãos;
- A laminação, no caso de extração por solventes, para reduzir o trajeto a percorrer pelo solvente, por difusão, para remover o óleo das células;
- O cozimento (tratamento térmico), para reduzir a viscosidade das gorduras e óleos, promover o coalescimento das gotículas de óleo e diminuir sua afinidade com as paredes das células, evitar a solubilização dos fosfatídeos e outras possíveis substâncias indesejáveis, eliminar mofos, bactérias e toxinas.

A extração de óleos pode ser realizada mecanicamente em prensas hidráulicas ou com recurso a solventes orgânicos para oleaginosas com pouco óleo. Poder-se-á ainda utilizar enzimas, que utilizam moléculas de água para romper a parede celular dos vegetais liberando o óleo para o meio aquoso ou extrair o óleo com o solvente em condições supercríticas.

Após a extração, o óleo passa por outras etapas de tratamento como:

- A desgomagem, que consiste na eliminação de fosfatídeos, proteínas ou fragmentos de proteínas e substâncias mucilaginosas;
- A neutralização para eliminar os ácidos gordos livres (AGL);

- A clarificação, para retirar pigmentos que dão cor escura aos óleos;
- A desodorização, para remoção de substâncias que dão ao produto odor desagradável, como cetonas, aldeídos, álcoois e os AGL de baixo peso molecular.

A Figura 2-3 apresenta esquematicamente o processo de extração de óleos vegetais, incluindo o tratamento das sementes, a extração e o tratamento.

Figura 2-3 – Processo de extração de óleos vegetais



Conforme referido no subcapítulo anterior, os óleos utilizados para a produção de biodiesel podem ser divididos em dois grupos: os óleos edíveis, como por exemplo os óleos de palma, de girassol, de soja, etc, e os óleos não edíveis como a *jatropha*, *jojoba*, *karanja*, os óleos alimentares usados, entre outros.

A composição dos ácidos gordos dos óleos vegetais mais utilizados no processo de produção de biodiesel é apresentada na Tabela 2-4.

Tabela 2-4 – Composição dos Ácidos gordos de diversos óleos vegetais. Adaptado de [16] e [17]

Ácido Gordo (% em peso)	Óleo de Girassol	Óleo de Soja	Óleo de Palma	Óleo de Colza	<i>Jatropha</i>	<i>Karanja</i>
Láurico (C12:0)	0,5	-	-	-	-	-
Mirístico (C14:0)	0,2	0,1	-	-	-	-
Palmítico (C16:0)	4,8	11,0	40,3	3,49	14,2	9,8
Palmitoleico (C16:1)	0,8	0,1	-	-	1,4	-
Esteárico (C18:0)	5,7	4,0	3,1	0,85	6,9	6,2
Oleico (C18:1)	20,6	23,4	43,4	64,4	43,1	72,2
Linoleico (C18:2)	66,2	53,2	13,2	22,3	34,4	11,8
Linolenico (C18:3)	0,8	7,8	-	8,23	-	-
Araquídico (C20:0)	0,4	0,3	-	(a)	-	-
Beénico (C22:0)	-	0,1	-	(a)	-	-
Saturados	11,6	15,5	43,4	4,34	21,1	16,0
Insaturados	88,4	84,5	56,6	94,93	78,9	84,0

Legenda: (Cx:y) representa: Cx – número de átomos de carbono e y – número de ligações duplas.

(a) Informação não disponível.

Da análise da Tabela 2-4 pode-se concluir que os óleos de girassol e de soja são constituídos maioritariamente por ácido linoleico, enquanto os óleos de colza, *Jatropha* e *Karanja* por ácido oleico, sendo que ambos são insaturados. Todavia, o ácido linoleico é poli-insaturado o que melhora as propriedades de inverno de um biodiesel produzido a partir de girassol ou soja face aos restantes.

Por sua vez o óleo de palma é composto por uma percentagem considerável de ácido palmítico, que é saturado. Este aspeto é consistente com o facto de o biodiesel produzido a partir do óleo de palma não ter boas propriedades de inverno, contrariamente aos óleos de colza, de girassol e de soja, que permitem produzir biodiesel em conformidade com as especificações da Norma EN14214 para o período de inverno.

A utilização de óleos vegetais como matérias-primas para a produção de biocombustíveis apresenta algumas vantagens, nomeadamente serem renováveis, biodegradáveis e apresentarem um baixo teor de enxofre e de compostos aromáticos [18]. No entanto, também existem desvantagens, nomeadamente a elevada viscosidade, a baixa volatilidade, a instabilidade das cadeias de hidrocarbonetos insaturados e a elevada percentagem de resíduos de carbono [18].

Adicionalmente, a utilização de matérias-primas das cadeias alimentares na produção de biodiesel promove desequilíbrios no mercado, uma vez que a indústria dos biocombustíveis passa a competir com a agroalimentar por *feedstocks* e, como consequência, o preço dos óleos é inflacionado e a disponibilidade de culturas reduzida [19] [20].

A desvantagem apontada acima não se coloca aos óleos não edíveis, direcionados unicamente para a indústria dos biocombustíveis. As culturas de onde resultam os óleos não edíveis podem ser produzidas em larga escala em terras inapropriadas às práticas agrícolas [18], com menores custos de cultivo.

Todavia, também importa sublinhar que a utilização da maioria dos óleos vegetais não edíveis na produção de biodiesel requer processos de pré-tratamento mais expressivos, sobretudo devido ao elevado teor em AGL neles presente [19].

2.1.1.3 GORDURAS ANIMAIS

As gorduras animais, conforme referido, fazem parte da terceira geração de matérias-primas para a produção de biodiesel.

As gorduras animais são constituídas por triglicéridos - o principal componente do tecido adiposo - e, nessa medida, também podem ser utilizadas como matérias-primas para a produção de biodiesel via transesterificação.

O termo gordura também pode ser usado de uma forma mais ampla como sinónimo de lípido, ou seja, uma substância biológica composta por carbono, hidrogénio e oxigénio, insolúvel em água, mas solúvel em solventes apolares. Além dos triglicéridos, o termo passa a incluir os diglicéridos, os monoglicéridos, os ácidos gordos livres (AGL), os fosfolípidos (como a lecitina), os esteróis (como o colesterol) e as ceras (como a cera de abelha), que estão presentes na dieta animal, mas em quantidades menores.

As 'gorduras animais', enquanto *feedstocks* das unidades de produção de biodiesel, para além de lípidos, apresentam-se com proteínas, água, agentes patogénicos e diversos contaminantes.

O teor de água depende do tipo de matéria-prima - sebo, banha ou gordura animal -, bem como das condições de acondicionamento. Segundo Banković-Ilić *et al.* [16], as gorduras animais apresentam normalmente um teor de água inferior ao que se observa nos óleos vegetais, devendo ser removida na fase de pré-tratamento das matérias-primas à reação de transesterificação (ver subcapítulo 2.2).

No que diz respeito aos agentes patogénicos, que não devem ser um perigo para a saúde humana nem aparecerem como contaminantes do biodiesel, deverão ser oxidados pelo catalisador ácido da reação de esterificação [16].

Os fosfolípidos, quando presentes no biodiesel, formam precipitados insolúveis em contacto com a água. Estes compostos são removidos por desgomagem, com adição de uma solução aquosa de ácido cítrico ou fosfórico, sendo os precipitados insolúveis formados removidos por centrifugação (ver subcapítulo 2.2)

[16]. No processo de transesterificação, os fosfolípidos remanescentes nos *feedstocks* passam maioritariamente para a fase de glicerina [18].

Os contaminantes presentes nas gorduras animais são as farinhas e as matérias insolúveis, entre as quais os polietilenos, que podem aparecer devido à utilização de sacos ou outros componentes de plástico. Os polietilenos, não sendo eliminados no processo de produção, podem danificar os equipamentos que utilizem biodiesel contaminado. Para os remover deve utilizar-se uma filtração a baixas temperaturas, com coadjuvantes de filtração [18].

De acordo com o Regulamento (CE) nº [1069/2009](#) do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Outubro de 2009 [21], as gorduras animais são classificadas em três categorias, dependendo do grau do risco que representam para a saúde animal e pública, designadamente:

- A categoria 1, que inclui subprodutos animais que não podem ser utilizados na alimentação animal e humana.
- A categoria 2, que engloba os produtos utilizados como fertilizantes de solo.
- A categoria 3, que abrange os subprodutos animais que podem ser utilizados na alimentação animal e humana.

A descrição pormenorizada destas categorias encontra-se nos Artigo 8º, 9º e 10º, da Secção 4 do Regulamento (CE) nº [1069/2009](#) do Parlamento Europeu e do Conselho.

Na Figura 2-4 pode-se observar a diferença de coloração entre as gorduras animais de categoria 1 (escuras e com grande quantidade de matéria em suspensão) e categoria 3 (esbranquiçada) [22] [18].

**Figura 2-4 – Coloração de gorduras animais
(esquerda: categoria 1; direita: categoria 3) [18]**



No que diz respeito a gorduras recicladas, o teor em AGL permite subdividi-las em duas categorias [16]:

- Amarelas, se o teor em AGL for inferior a 15 wt. %;
- Castanhas, se o teor em AGL for superior a 15 wt. %.

A composição dos ácidos gordos das gorduras animais mais utilizadas no processo de produção de biodiesel são apresentadas na Tabela 2-5.

Tabela 2-5 – Composição dos Ácidos gordos de diversas gorduras animais. Adaptado de [16] [23] [24] [25] [26] [27]

Ácido Gordo (% em peso)	Gordura de frango	Sebo de pato	Gordura de carneiro	Banha de porco	Gordura reciclada amarela	Gordura reciclada castanha
Mirístico (C14:0)	0,5	-	3	1,7	2,43	1,66
Palmítico (C16:0)	24	17	27	23,2	23,2	22,83
Palmitoleico (C16:1)	5,8	-	2	2,7	3,79	3,13
Esteárico (C18:0)	5,8	4	24,1	10,5	13	12,54
Oleico (C18:1)	38,2	59,4	40,7	42,8	44,3	42,36
Linoleico (C18:2)	23,8	19,6	2	19,1	7	12,09
Linolenico (C18:3)	1,9	-	-	0	0,7	0,82
Araquídico (C20:0)	-	-	-	0,15	-	-
Beénico (C22:0)	-	-	-	0,03	-	-
Outros	-	-	-	-	5,6	4,6
Saturados	30,3	21,0	55,2	35,3	44,2*	41,6*
Insaturados	69,7	79,0	44,8	64,7	55,8	58,4

Legenda: (Cx:y) representa: Cx – número de átomos de carbono e y – número de ligações duplas.

* Os 'outros' são considerados como saturados

É possível concluir que todas as gorduras animais são constituídas maioritariamente por ácido oleico, que é monoinsaturado, tendo ainda teores elevados de ácido palmítico, que é saturado. Por comparação aos óleos alimentares virgens, excetuando o óleo de palma, as gorduras animais são mais saturadas, ou seja, nota-se uma maior composição de cadeias saturadas e monoinsaturadas.

Tal significa que o biodiesel produzido a partir de gorduras animais apresenta piores 'propriedades de inverno' que os obtidos a partir dos óleos alimentares virgens - não contando com o óleo de palma -, o que resulta num *cloud point* e CFPP elevados. Para mitigar estas adversidades é normalmente necessário adicionar aditivos ao biodiesel produzido a partir de gorduras animais [19].

A produção de biodiesel a partir de gorduras animais, tal como sebo, banha e gordura, para além das vantagens ambientais que resultam das poupanças de emissões de GEE, tem o mérito de eliminar a necessidade de deposição destes resíduos em aterros sanitários [16].

2.1.1.4 ÓLEOS ALIMENTARES USADOS

Os óleos alimentares usados (OAU), conforme referido, fazem parte da terceira geração de matérias-primas para a produção de biodiesel.

A utilização dos OAU na produção de biodiesel tem diversas vantagens, entre as quais a valorização de resíduos que de outra forma representariam custos, como por exemplo o tratamento de águas residuais, a promoção de uma melhor gestão de recursos, incluindo a energia, e a eliminação de perigos para a saúde pública resultantes da reintegração desses resíduos na cadeia alimentar [28].

Os óleos alimentares usados são, na maioria dos países do mundo, duas a três vezes mais baratos do que os óleos alimentares virgens, com exceção da União Europeia [18].

Na União Europeia, conforme referido, o quadro legislativo em vigor estabelece metas vinculativas de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis, discriminando positivamente os que utilizam resíduos como matérias-primas. Este aspeto, favorece os OAU que, por força dos incentivos plasmados na legislação europeia, passaram a ter maior valor de mercado.

Todavia, a utilização dos OAU como *feedstocks* para a produção de biodiesel também se traduz em custos acrescidos. O processo de fritura dos óleos alimentares promove reações de hidrólise, oxidação e polimerização, alterando as suas propriedades químicas e físicas por comparação aos óleos alimentares virgens. Por exemplo, a formação de polímeros conduz ao aumento da viscosidade dos óleos, o aumento do teor de acidez levanta dificuldades na produção de biodiesel [19], explanadas seguidamente no subcapítulo 2.2, e a oxidação dos triglicéridos tem um impacto negativo nas características do biodiesel produzido [28].

2.1.1.5 ALGAS

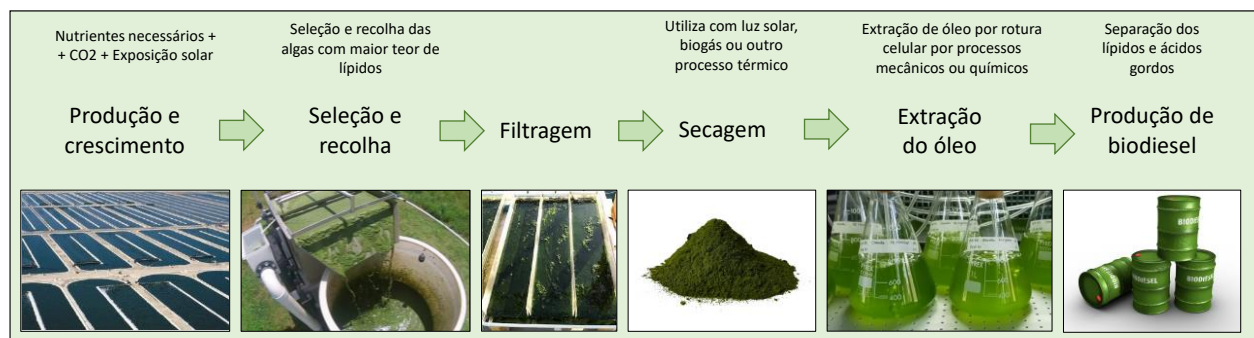
As algas integram o ciclo de carbono na natureza, utilizando este recurso de forma eficiente [29]. Dependendo das espécies e das condições de crescimento, uma variada gama compostos pode ser encontrada nas algas em proporções consideráveis, entre os quais proteínas, carboidratos e lípidos [30].

As microalgas são organismos unicelulares ou multicelulares, enquadradas nas matérias-primas de terceira geração para a produção de biocombustíveis, tendo um elevado potencial para a obtenção de bioenergia, nomeadamente bioetanol e biogás através dos carboidratos e biodiesel através dos lípidos [30].

As microalgas vivem em ambiente aquático, não ocupando terras agrícolas, exibem um ciclo de crescimento curto e alto rendimento, e a sua utilização como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis não ameaça o abastecimento alimentar humano [29]. Estas vantagens tornam as microalgas uma alternativa muito interessante face às matérias-primas de primeira geração.

A possibilidade de se extrair bio-óleo a partir de microalgas, com boa produtividade, encontra-se comprovada, o que torna viável a produção de biodiesel. Em termos genéricos, a produção de biodiesel através de microalgas via esterificação/transesterificação encontra-se sistematizada na Figura 2-5.

Figura 2-5 – Produção de biodiesel a partir de microalgas, adaptado de [31]



Para que as algas cresçam, algumas condições relativamente simples devem ser atendidas, nomeadamente: disponibilidade de luz solar e de fontes de carbono (CO₂), água, nutrientes (fósforo, azoto, potássio, zinco e cálcio [32]) e uma temperatura controlada [33] - a maioria das espécies cresce de forma ideal em temperaturas entre os 20 e os 35°C [32].

A quantidade e qualidade da biomassa é influenciada por fatores bióticos, designadamente as espécies de algas cultivadas, e por fatores abióticos, como a luz, a temperatura, o pH, os nutrientes e o dióxido de carbono [32].

A acumulação de lípidos, a síntese de óleo e a atividade enzimática no decurso do crescimento das algas são altamente influenciadas pelo pH do meio aquoso, sendo recomendável um pH neutro ou moderadamente ácido [32].

As algas são tradicionalmente cultivadas em lagoas abertas, em sistemas fechados - dos quais os mais conhecidos são os fotobiorreatores - ou em sistemas híbridos [33]. Enquanto os sistemas abertos são mais económicos, os sistemas fechados são mais eficientes na remoção de nutrientes [32]. Os sistemas híbridos reúnem parte das vantagens de ambos e foram concebidos para obter elevadas produtividades de geração de biomassa [32]. De entre os sistemas híbridos apontam-se os ATR (*Algal Turf Scrubbers*), concebidos inicialmente para retirar nutrientes e poluentes em sistemas de tratamento de águas, através de algas, mimetizando um ecossistema de recife natural [34]. A Figura 2-6 apresenta as vantagens e desvantagens dos sistemas de cultivo de algas.

Figura 2-6 – Vantagens e desvantagens dos sistemas de cultivo e crescimento de algas, adaptado de [34]

Lagoas abertas Lagoas naturais, <i>Raceway ponds</i>	Sistemas fechados Fotobiorreatores	<i>Algal Turf Scrubbers</i> (ATR)	Sistemas híbridos Sistemas avançados
			
Prós: Custo baixo, fácil de operar e manter, utiliza CO₂ ambiente. Contra: Risco elevado de contaminação; requer elevada disponibilidade de água e terreno, crescimento lento.	Prós: Nível elevado de controle e produtividade, pouco risco de contaminação, requer menos água e espaço, utiliza CO₂ ambiental e permite integração com cogeração. Contra: Custo elevado, grandes infraestruturas, requer manutenção e monitorização exaustiva.	Prós: Custos de operação baixos, alta produtividade em sistemas de lagoa aberta, risco de contaminação moderado, pouca manutenção e monitorização, utiliza CO₂ ambiente. Contra: Disponibilidade de água e terreno (menos que as lagoas naturais), infraestrutura considerável.	Prós: Baixam o CAPEX e o OPEX dos fotobiorreatores mantendo produtividade elevada, elevada densidade de biomassa, permite integração com cogeração. Contra: Mantém necessidade de monitorização e manutenção considerável, pode requerer luz artificial.

A colheita da biomassa das algas representa um custo significativo, sendo que a colheita eficiente a partir do caldo de cultivo é essencial para a produção de biodiesel a partir de microalgas [33].

A escolha de métodos de colheita está relacionada com as características das microalgas. De entre as principais técnicas aplicáveis à colheita encontram-se as baseadas na densidade e dimensão das microalgas, designadamente a sedimentação por gravidade em lagoas ou em tanques próprios, a recolha de biomassa flutuante, a centrifugação, a floculação e a filtração da água [29] [32] [33]. Sendo menos comuns, podem ainda ser adotados outros métodos como a eletroforese ou a separação por ultrassons [33] [35].

A secagem é um método essencial para prolongar a vida útil da biomassa das algas antes do armazenamento, evitando deterioração pós-colheita [35]. Podem ser utilizados na secagem das microalgas

os seguintes métodos: secagem por atomização ou *spray-drying* – o mais utilizado [31] –, secagem em tambor, liofilização e secagem por exposição solar [35].

A secagem ao sol não é considerada um método eficaz devido à presença de elevados teores de água na biomassa das algas [35]. Todavia, já foi demonstrada a eficácia da secagem de microalgas com teores de 90% de água, por exposição solar, com recurso a dispositivos simples [35].

À semelhança das sementes das oleaginosas, a extração dos óleos das algas é realizada mecanicamente em prensas ou recorrendo a solventes orgânicos [35]. A utilização de solventes permite recuperar praticamente todo o óleo, deixando apenas 0,5-0,7% de óleo residual na biomassa [35]. Vários solventes orgânicos, como o clorofórmio, o hexano, o ciclohexano, a acetona, o metanol, o etanol e o benzeno, podem ser utilizados na forma pura ou misturados [35]. Dos referidos, o hexano é o mais utilizado devido à sua baixa toxicidade e custo [35].

A Tabela 2-6 apresenta o teor de lípidos de várias espécies de microalgas, de onde se extraem os óleos que podem ser utilizados na produção de biodiesel.

Tabela 2-6 – Teor de lípidos presente em várias espécies de microalgas [30]

Espécie de alga	Lípido (% em peso)	Espécie de alga	Lípido (% em peso)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	11–22/35–55	<i>Dunaliella bioculata</i>	8
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	6–7/16–40	<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Botryococcus brauni</i>	25–75	<i>Dunaliella salina</i>	14-20
<i>Chlorella sp.</i>	28-32	<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Chlorella vulgaris</i>	14-40/56	<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37
<i>Chlorella protothecoides</i>	23/55	<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Chlorella emersonii</i>	63	<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23
<i>Chlorella minutissima</i>	57	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Chlorella sorokiana</i>	22	<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Spirulina maxima</i>	4-9	<i>Nitzschia sp.</i>	45-47
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-65	<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77

Presentemente, o biodiesel obtido a partir de microalgas é ainda muito caro para poder ser comercializado [33]. Torna-se necessário reduzir custos com a obtenção de biomassa rica em lípidos, bem como no subsequente processo de extração de óleo, para que estas tecnologias se tornem custo-eficiente [33]. A

abordagem é multidisciplinar, tendo um envolvimento tecnológico no desenvolvimento de sistemas e equipamentos, assim como biológico e genético na procura de espécies ainda mais adaptadas a este desafio.

2.1.2 LEGISLAÇÃO COMUNITÁRIA

As matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis merecem grande destaque na legislação e regulamentação aplicável a este setor. Com efeito, os biocombustíveis estão sujeitos a processos de certificação que atestem que os *feedstocks* utilizados na sua produção são, efetivamente, de génese biológica e não de origem fóssil.

No caso do biodiesel obtido via transesterificação, o biocombustível difere molecularmente do diesel fóssil, ou seja, é possível via análises químicas comprovar que as matérias-primas utilizadas na sua produção são de origem biológica. Tal não é possível aferir tratando-se de biocombustíveis obtidos via hidrogenação, bem como no caso do etanol ou dos aditivos para gasolinas que utilizem o etanol na sua síntese.

Conforme referido no capítulo 1, a legislação integra um conjunto de disposições que diferenciam positivamente as gerações mais recentes de biocombustíveis. De uma forma muito genérica, um biocombustível de primeira geração tende a sofrer limitações de forma a mitigar a concorrência entre os setores dos transportes e o agroalimentar, enquanto um biocombustível de terceira geração tende a ser discriminado positivamente por gerar externalidades ambientais positivas com o tratamento de matérias residuais.

Tendo em conta o desafio global do setor dos transportes em termos de emissões de gases de efeito estufa, assim como a necessidade de fomentar a segurança energética e a disponibilidade de matérias-primas, tornou-se fundamental estabelecer políticas para a produção e incorporação de biocombustíveis.

Na União Europeia (UE), surgiram várias peças regulamentares que abordaram os biocombustíveis: (i) a Diretiva de Biocombustíveis 2003/30/EC; (ii) a Diretiva relativa à promoção de energia de fontes renováveis (*Renewable Energy Directive*, ou abreviadamente a RED) [2009/28/CE](#); (iii) a Diretiva de Qualidade dos Combustíveis [2009/30/CE](#) e a (iv) a emenda das duas últimas, a Diretiva (UE) [2015/1513](#).

A RED tornou-se a principal peça legislativa da UE para os biocombustíveis na Europa, tendo estabelecido uma meta de 10% de energia renovável nos transportes até 2020. No entanto, essa meta promoveu biocombustíveis insustentáveis, como o biodiesel de óleo de palma, resultando em desflorestação e conversão de ecossistemas ricos em carbono para áreas agrícolas. Esses impactos indiretos negativos motivaram o debate em torno dos biocombustíveis produzidos a partir de culturas alimentares. Em 2016,

a Comissão Europeia propôs uma revisão da RED de 2009 como parte do "Pacote Energia Limpa". Após dois anos de processo de debate, em junho de 2018, os legisladores da UE chegaram a um acordo sobre a versão final da RED II.

Assim, a Diretiva (UE) [2018/2001](#), do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018, relativa à promoção da utilização de energia de fontes renováveis (RED II), reformulou e revogou a legislação anterior - Diretiva 2009/28/CE, Diretiva (UE) 2015/1513 e Diretiva 2013/18/UE do Conselho -, estabelecendo novas orientações, metas de sustentabilidade e critérios de emissão de gases de efeito.

Através da RED II a meta de participação de energia renovável nos transportes (RES-T) passou de 10%, em 2020, para 14%, em 2030. Adicionalmente, a RED II limitou a quota de biocombustíveis produzidos a partir de culturas energéticas¹⁵ – os biocombustíveis de primeira geração - e promoveu as matérias-primas residuais, definidas nas partes A e B do seu Anexo IX. Estas disposições orientam os Estados-Membros na definição de incentivos à indústria e ao mercado no âmbito dos seus quadros regulamentares.

No final de 2023, é publicada a Diretiva (UE) 2023/2413 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de outubro de 2023, relativa à promoção de energia de fontes renováveis (RED III), alterando a Diretiva (UE) 2018/2001, o Regulamento (UE) 2018/1999 e a Diretiva 98/70/CE e revogando a Diretiva (UE) 2015/652.

Com a RED III a meta de participação das energias renováveis em 2030 nos transportes (RES-T) passou de 14% para 29% e, com essa nova meta, deve ser alcançada uma redução mínima de 14,5% das emissões de GEE nesse setor. A RED III reviu em alta a participação mínima de biocombustíveis avançados¹⁶, biogás e combustíveis sintéticos (ou RFNBO)¹⁷ na procura de energia final dos transportes – o objetivo passou de 3,5 para 5,5%, em 2030.

No caso concreto do biodiesel obtido via transesterificação existem várias disposições relevantes no que respeita às matérias-primas, a saber:

- Biocombustíveis produzidos a partir de matéria residual, nomeadamente os óleos alimentares usados (OAU), a gordura animal ou as matérias-primas avançadas apontadas na Parte A, do Anexo IX, da RED III, podem ser contabilizados como tendo o dobro do seu conteúdo energético para o cumprimento da meta de 29%, ou seja, o seu teor energético real é metade do valor que pode ser reportado pelos Estados-Membros à Comissão Europeia (CE) para o cumprimento das metas de

¹⁵ 7% de participação no consumo final de energia no setor dos transportes, para as culturas alimentares e outras matérias-primas com integração direta ou indireta na cadeia alimentar humana.

¹⁶ Parte A do Anexo IX da RED III

¹⁷ RFNBO: *Renewable liquid or gaseous Fuels of Non-Biological Origin*, são os combustíveis líquidos ou gasosos sintéticos.

incorporação vinculativas. Esta disposição discrimina positivamente o biodiesel de 3.ª geração, pelas razões já apontadas.

- Existe um limite de 7% para os biocombustíveis à base de culturas alimentares e de rações animais, ou seja, limitam-se as incorporações de biodiesel de 1.ª geração.
- Os volumes de biodiesel obtido a partir de matérias-primas derivadas de óleos de palma virgens são limitados aos níveis de 2019 e serão eliminados progressivamente até 2030 (a partir de 2023). Todavia, quando se trata de efluentes da moagem de óleo de palma não só não sofrem limitações como são descriminados positivamente por serem considerados matérias residuais da Parte A, do Anexo IX, da RED III.
- Dentro das metas gerais, há uma meta secundária de 5,5% para os biocombustíveis avançados obtidos a partir de matérias-primas identificadas na Parte A, do Anexo IX, da RED III.
- Existe um limite fixo de 1,7% para biocombustíveis produzidos a partir das matérias-primas identificadas na Parte B, do Anexo IX, da RED III, onde se incluem os OAU e as gorduras animais.
- Limites aos biocombustíveis tradicionais e a eliminação gradual dos biocombustíveis com alto risco de não poupar emissões. Os biocombustíveis produzidos a partir de matérias-primas com alto risco de ILUC¹⁸ (abreviatura do inglês: *Indirect Land Use Change* - alteração indireta do uso do solo) devem ser eliminados até 2030.

Note-se que em todas as condições supra elencadas estão explícitas ou subjacentes discriminações positivas às matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel de 3.ª geração face às de 1.ª geração.

2.1.3 CONTEXTO EUROPEU E NACIONAL

Tendo em conta o enquadramento suprarreferido, importa caracterizar a produção de biodiesel na Europa e em Portugal tendo em vista dois aspetos: (i) a materialidade do biodiesel obtido via transesterificação no cabaz de biocombustíveis substitutos do gasóleo fóssil e (ii) a composição das matérias-primas que estiveram na base dessa produção.

¹⁸ ILUC significa alteração indireta do uso do solo, ou seja, o impacto que ocorre quando o cultivo de colheitas para a produção de biocombustíveis, de biolíquidos e de combustíveis biomássicos, desloca a produção tradicional de colheitas alimentares para consumo humano ou animal para terrenos não agrícolas, o que pode implicar a conversão de terrenos com elevado teor de carbono e gerar consideráveis emissões de gases com efeito de estufa (GEE).

2.1.3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA UNIÃO EUROPEIA

A UE-28 é o maior produtor mundial de biodiesel (ver Figura 1-3), sendo de sublinhar que o biodiesel obtido via transesterificação é o que mais contribui para a descarbonização dos transportes, de entre os biocombustíveis substitutos do gásóleo fóssil – com cerca de 77% da produção europeia, no ano de 2022, em base volumétrica.

A Tabela 2-7 apresenta dados sobre a produção, importação e consumo de biodiesel na UE-28, entre 2018 e 2022, de acordo com o *Biofuels Annual 2023*, publicado pelo *Foreign Agricultural Service* do USDA.

Tabela 2-7 – Produção, Importação e Consumo de Biodiesel/HVO na UE-28, em milhões de litros (10^3 m^3)

	2018	2019	2020	2021	2022 ^p
Produção (10^3 m^3)	15 200	16 260	15 784	15 590	15 460
• Convencional	12 495	13 339	12 180	12 100	11 900
• HVO	2 705	2 921	3 604	3 490	3 560
Importações (10^3 m^3)	4 150	4 289	3 545	3 100	3 250
Exportações (10^3 m^3)	2 545	4 067	2 229	1 059	1 100
Consumo (10^3 m^3)	16 495	16 712	17 090	17 611	17 610
Capacidade produção (convencional)					
• Número de biorefinarias	178	172	173	170	170
• Capacidade instalada (10^3 m^3)	20 299	19 513	19 302	19 522	19 340
• Capacidade usada	61,6%	68,4%	63,1%	62,0%	61,5%
Capacidade produção (HVO)					
• Número de biorefinarias	14	15	15	16	16
• Capacidade instalada (10^3 m^3)	3 609	5 262	5 399	5 287	5 488
• Capacidade usada	74,9%	55,5%	66,8%	66,0%	64,9%
Matéria-Prima (em Mton)					
• Óleo de colza	6 000	6 200	5 600	5 900	6 000
• Óleo alimentar usado	2 600	2 980	3 330	3 230	3 700
• Óleo de palma	2 330	2 250	2 620	2 550	1 800
• Óleo de soja	1 200	1 290	1 160	930	750
• Gordura animal	1 050	1 130	1 060	1 150	1 150
• Óleo de girassol	240	260	240	210	180
• Outros (óleo de pinho, sebos, AGL)	607	768	602	645	714
Taxa de incorporação no transporte rodoviário	6,5%	6,7%	7,5%	7,3%	7,4%

p – previsão

Fonte: USDA (U.S. Department of Agriculture), *Foreign Agricultural Service*

De acordo com as estimativas do *Foreign Agricultural Service*, as importações de biodiesel na UE-28 em 2018 representavam uma parcela de 27,3% da produção. Todavia, os dados apresentados na Tabela 2-7 permitem constatar que as importações têm vindo a descer de forma acentuada, de 2018 para 2022, reportando-se um decréscimo de 21,7%, ou seja, a UE-28 ter-se-á tornado mais autossuficiente em biodiesel nesse período.

Os principais fornecedores externos de biodiesel à UE-28 são a Argentina, a China, a Indonésia e a Malásia. A Argentina utilizando como matéria-prima o óleo de soja, a China o óleo alimentar usado, a Indonésia e a Malásia o óleo de palma.

As matérias-primas mais utilizadas no biodiesel incorporado na UE-28 são o óleo de colza, o óleo alimentar usado e o óleo de palma [36]. Porém, importa sublinhar que nas estimativas para o ano 2022, o *Foreign Agricultural Service* já perspetiva uma forte retração do uso de óleo de palma como *feedstock* para a produção de biodiesel, alinhada com as limitações impostas pela RED II (e mantidas na RED III) sobre a utilização desta matéria-prima. Importa ainda referir que o biodiesel de 1.^a geração prevalece sobre os restantes.

Verifica-se na Tabela 2-7 que houve na UE-28 uma redução do número de refinarias de biodiesel convencional em atividade, com tecnologias baseadas em transesterificação, o que fez descer a capacidade instalada em cerca de 4,7%. Todavia, o comissionamento de mais duas biorefinarias de última geração, baseadas em tecnologia de hidrogenação, permitiu compensar o fecho das unidades convencionais, tendo a capacidade de produção de biodiesel na UE-28 aumentado ligeiramente no período reportado.

A taxa de incorporação de biodiesel no transporte rodoviário, na UE-28, aumentou de 6,5% para 7,4%.

2.1.3.2 PRODUÇÃO NACIONAL DE BIODIESEL

Uma grande parte dos biocombustíveis incorporados no mercado nacional resulta de produção endógena, com a grande maioria proveniente de fábricas com tecnologia baseada em esterificação e transesterificação, muito à semelhança do que sucede na UE-28.

Em Portugal, a regulamentação relativa aos biocombustíveis foi introduzida pelo Decreto-Lei [117/2010](#), de 25 de outubro. O referido diploma, que transpôs para o Direito interno a então Diretiva RED I, introduziu os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos, bem como definiu os limites de incorporação obrigatórios de biocombustíveis em Portugal. Ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P. (LNEG) foi atribuída a coordenação do processo de verificação do cumprimento

dos critérios de sustentabilidade, e é nesta entidade que funciona a Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade¹⁹ (ECS).

Por sua vez, o Decreto-Lei n.º [84/2022](#), de 9 de dezembro, completou a transposição para a ordem jurídica interna da Diretiva (UE) 2018/2001, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, revogando, no seu artigo 57.º, o «Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, na sua redação atual». O mesmo diploma distingue os importadores/incorporadores e os produtores (ver Figura 2-7) e, na produção, segmenta os Produtores do Regime Geral (PRG) e os Pequenos Produtores Dedicados (PPD).

Figura 2-7 – Identificação dos produtores, importadores e incorporadores de biocombustíveis



* Operadores registados no Balcão Único da Energia (que produzem biodiesel)

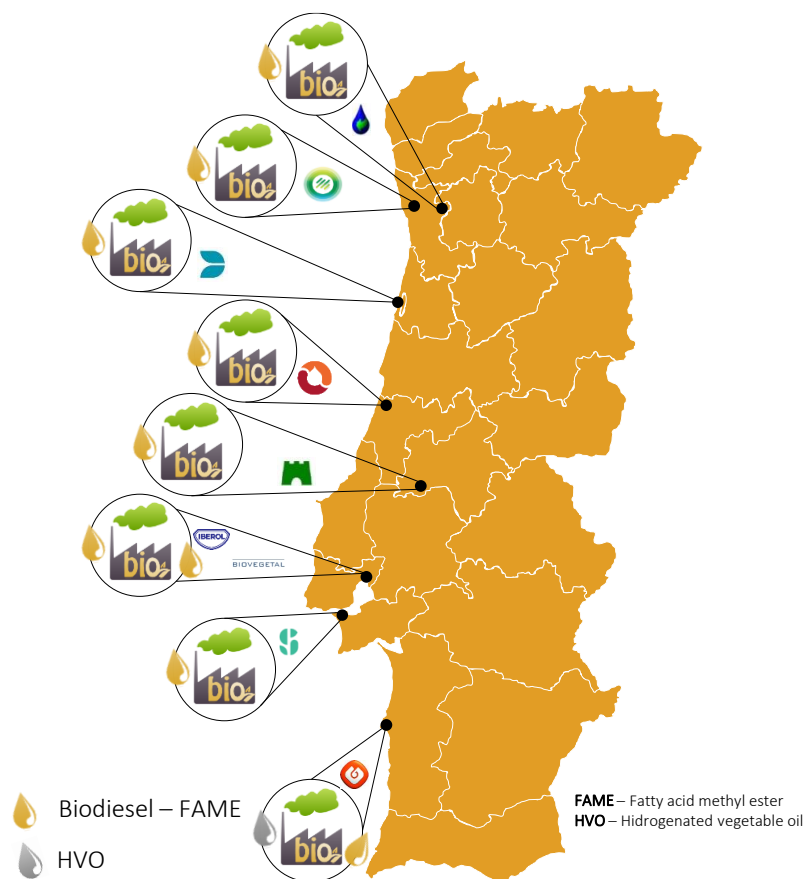
** Operadores que introduziram gasóleos ou gasolinas o mercado em 2022

PRODUTORES DO REGIME GERAL (PRG)

Em 2022 existiam onze (11) PRG registados em Portugal, sendo que atualmente nove (9) se dedicam à produção de biodiesel via esterificação/transesterificação (ver detalhe na Figura 2-8).

¹⁹ Portaria n.º [8/2012](#), de 4 de janeiro, que aprova o regulamento de funcionamento da ECS.

Figura 2-8 – Caracterização sumária dos PRG de biocombustíveis, cuja tecnologias se baseiam em esterificação/transesterificação



Produtores do Regime Geral	Prio Biocombustíveis, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 113 880 ton/ano Glicerina: - - -		Petrogal, S.A. & Enerfuel, S.A. Tipo e Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 25 kton/ano (Enerfuel) HVO: 30 kton/ano (2019 – Petrogal)	
	IBEROL - Sociedade Ibérica de Biocombustíveis e Oleaginosas, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 110 000 ton/ano Glicerina: 13 000 ton/ano		Mainbio, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 7 ton/h	
	Fábrica Torrejana, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 300 ton/dia Glicerina: - - -		Bioportdiesel, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 30 kton/ano Glicerina: cerca de 11% do biodiesel	
	Sovena Oilseeds Portugal, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 300 ton/dia Glicerina: 27 ton/dia		BioAdvance – The Next Generation, Lda. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 10 kton/ano Glicerina: - - -	
	Biovegetal – Combustíveis Biológicos e Vegetais, S.A. Capacidade de produção: FAME – Biodiesel: 133 800 ton/ano Glicerina: 13 380 ton/ano			

Fonte: Balcão Único da Energia, ERSE, sites dos produtores

Os PRG de biocombustíveis em atividade no mercado nacional, cujas tecnologias se baseiam em esterificação/transesterificação, podem subdividir-se essencialmente em dois grandes grupos: (i) as empresas com atividade principal no setor agroalimentar, como a Sovena, a Iberol, a Biovegetal e a Torrejana, e as restantes (ii) dedicadas quase exclusivamente à produção de biocombustíveis, como a Prio, a Galp/Enerfuel, a Mainbio, a Bioportdiesel e a BioAdvance.

Os dois PRG não identificados na Figura 2-8 dedicam-se à produção de biodiesel via hidrogenação (HVO) – designadamente a refinaria da Petrogal em Sines – e à produção de aditivos oxigenados para incorporação nas gasolinas rodoviárias, concretamente bio-ETBE - na Repsol Polímeros em Sines.

PEQUENOS PRODUTORES DEDICADOS (PPD)

Os PPD são os produtores de biocombustíveis (ou outros combustíveis renováveis) cuja produção anual não excede 5 000 toneladas, com um mínimo de 80% em massa resultante de matérias primas constantes do anexo I, do Decreto-Lei n.º 84/2022, de 9 de dezembro, ou com recurso a processos e tecnologias avançadas ou em fase de demonstração, destinados à produção de biocombustíveis avançados e de outros combustíveis renováveis.

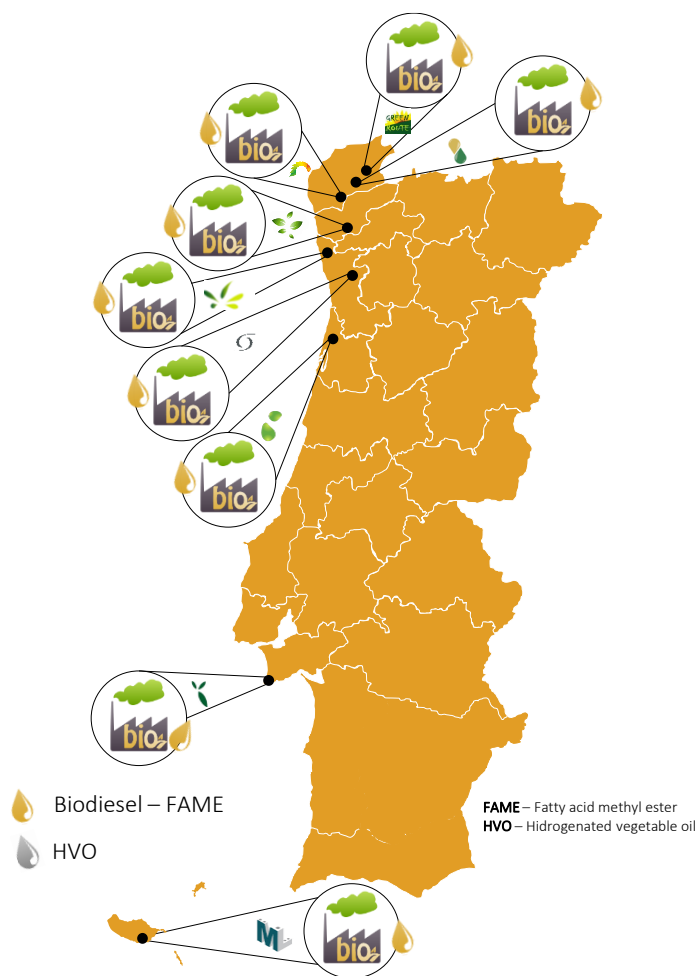
A produção dos PPD, para além de cumprir os critérios de sustentabilidade e de emissões de GEE, dedica-se a frotas e consumidores cativos previamente identificados.

Podem também ser considerados PPD as autarquias ou conjuntos de autarquias, incluindo os serviços municipais, os organismos dependentes ou as empresas do setor empresarial local, cuja produção anual não exceda 5 000 toneladas e tenha origem no aproveitamento de matérias residuais, com pelo menos 80% de óleos alimentares usados, resíduos sólidos urbanos ou de águas residuais, bem como as matérias residuais constantes do anexo I, do Decreto Lei n.º 84/2022, de 9 de dezembro, e proveniência limitada à área geográfica da sua competência.

Os PPD de âmbito municipal devem colocar a produção de biocombustíveis em frota própria ou, de forma não lucrativa, em frotas de autarquias locais ou serviços respetivos, organismos ou empresas do setor empresarial local, ou, ainda, em entidades sem fins lucrativos.

A Figura 2-9 apresenta uma caracterização sumária dos PPD registados em Portugal, sendo que todos produzem biodiesel via esterificação/transesterificação.

Figura 2-9 - Caracterização sumária dos pequenos produtores dedicados de biocombustíveis



Pequenos Produtores Dedicados	Paisagem a Óleo, Lda. Localização: Zona Industrial de Padreiro, Lote 23 4970-500 – Salvador – Arcos de Valdevez, Viana do Castelo Produção: FAME (biodiesel)		Metal-Lobos Serralharia e Carpintaria, Lda. Localização: Plataforma 34 A, Zona Franca Indústria 9200-048 – Caniçal – Machico, Funchal Produção: ---	
	EGI – Energie Generation Industrie, Lda. Localização: Rua dos Pavilhões, N.º 50 4520-718 – Souto – Sta. Mª. da Feira, Aveiro Produção: FAME (biodiesel)		Brevodisseia – Valorização de Resíduos, Lda. Localização: Rua dos Moinhos, pav. 2 4495-401 – Beiriz – Póvoa de Varzim, Porto Produção: FAME (biodiesel)	
	USV – Representações, consultoria em metalurgia e energias renováveis, Lda. Localização: Zona Industrial de Lordelo Rua Rota dos Móveis, 45, 4580-565 Lordelo Paredes Produção: FAME (biodiesel)		Green Route – Produção de Biocombustíveis, Lda. Localização: Lugar de Passos, Guilhadeses 4970-786 – Arcos de Valdevez, Viana do Castelo Produção: FAME (biodiesel)	
	Future Fuels – Biotechnology, Lda. Localização: Avenida de São Lourenço, n.º 2008 4990-665 – Mato – Ponte de Lima, Viana do Castelo Produção: FAME (biodiesel)		Biocanter, Unipessoal, Lda. Localização: Estaleiro José Canteiro, S/N, Zambujal de Cima 2970-295 – Sesimbra, Setúbal Produção: FAME (biodiesel)	
	Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A. Localização: Edifício Câmara Municipal de Braga, Praça do Município 4704-514 – Braga Produção: FAME (biodiesel)			

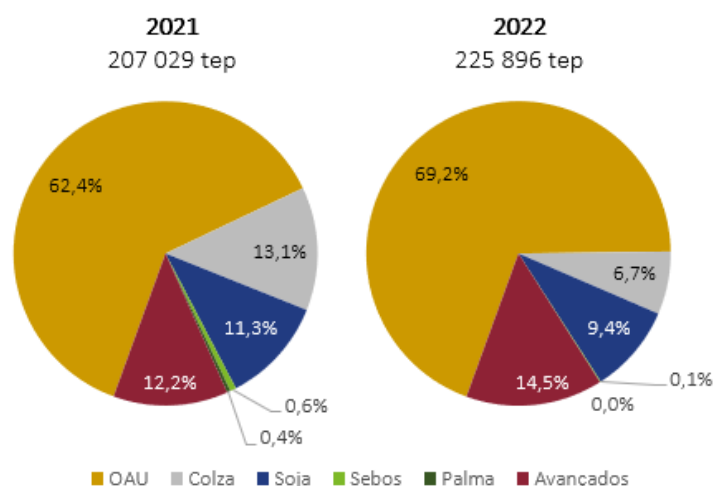
Fonte: Balcão Único da Energia, ERSE, site dos produtores

Os PPD beneficiam de isenção de imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) nos termos do CIEC, estando o seu reconhecimento sujeito a despacho conjunto do diretor-geral de Energia e Geologia e do diretor-geral da Autoridade Tributária e Aduaneira (AT), no qual se fixam as quantidades isentas de ISP e as demais condições exigidas.

2.1.3.3 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PORTUGAL

Conforme se referiu, o biocombustível mais produzido em Portugal é o biodiesel obtido via esterificação/transesterificação, sendo que as matérias-primas que estiveram na sua origem são as que constam na Figura 2-10, conforme a informação disponibilizada no *Boletim Estatístico Trimestral relativo à Produção e Importação de Biocombustíveis e Biogás em Portugal*, publicado pela Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade (ECS)²⁰.

Figura 2-10 – Caracterização do biodiesel produzido em Portugal, via esterificação/transesterificação, com desagregação por matéria-prima, em tep, nos anos de 2021 e 2022



Fonte: LNEG. Tratamento: ERSE

Observa-se na Figura 2-10 que há uma clara prevalência dos óleos alimentares usados (OAU) na produção de biodiesel, os quais representaram, em 2022, quase 70% do cabaz de matérias primas utilizadas.

No que respeita à utilização de óleos alimentares virgens, designadamente o óleo de soja e o óleo de colza, importa referir que a sua contribuição agregada foi de 16,1%, sendo a terceira e a quarta matérias-primas

²⁰ Em: <https://www.lneg.pt/o-lneg/ecs/>

com maior contribuição para produção nacional de biodiesel. As matérias-primas avançadas cresceram 2,3% de 2021 para 2022, ocupando o segundo lugar do cabaz.

Importa por isso notar que o mercado nacional assenta a sua produção de biodiesel em matérias-primas de 3.ª geração, ou seja, temos um setor predominantemente de requalificação e valorização de resíduos. Note-se ainda que o óleo de palma não tem expressão, ou seja, antecipou-se o cumprimento da REDII relativamente a estas matérias-primas.

Outro aspeto que merece nota é o regime de funcionamento aplicável à produção, importação e incorporação de biocombustíveis no mercado nacional. Conforme referido, a ECS é o Laboratório Nacional de Engenharia e Geologia (LNEG), a quem compete assegurar que a produção nacional e as importações de biocombustíveis e/ou biolíquidos cumprem os critérios de sustentabilidade estabelecidos na legislação comunitária e nacional.

Por sua vez, e estando reunidos os critérios de sustentabilidade, compete à ENSE-E.P.E. emitir os títulos de biocombustíveis (TdB) que certificam os lotes produzidos e os importados, permitindo assim acompanhar o cumprimento das obrigações de incorporação por parte dos operadores.

Os TdB são classificados em função dos combustíveis que substituem, designadamente: (a) «TdC» Título de Combustível Renovável de Origem não Biológica; (b) «TdB-D» TdB emitido para biocombustível substituto do gasóleo; (c) «TdB-G:» TdB emitido para biocombustível substituto de gasolina; (d) «TdB-A» TdB emitido para combustível com origem em matérias primas enumeradas na Parte A do Anexo I do Decreto-Lei n.º 84/2022; (e) «TdB Dupla Contagem» TdB bonificado emitido para biocombustível com origem em matérias primas enumeradas no Anexo I do Decreto-Lei n.º 84/2022 (Parte A e Parte B) – considerado duas vezes o seu teor energético. O Decreto-Lei n.º 84/2022, de 9 de dezembro prevê no seu artigo 40.º n.º 4 que: “Os TdB e TdC são válidos por um período de dois anos a partir da data da sua emissão”.

Cada TdB é representativo de 1 tonelada equivalente de petróleo (tep) de biocombustíveis ou biogás destinados ao mercado nacional, para consumo em todos os modos de transporte, cumprindo os critérios de sustentabilidade e redução de emissões de GEE.

Um TdB equivale a um volume produção de biocombustível equivalente a um tep, à exceção daqueles oriundos de matérias-primas enumeradas na parte A e B do Anexo I, do Decreto-Lei n.º 84/2022, de 9 de dezembro, ao qual cada tep produzido beneficia da emissão de 1 TdB bonificado (‘dupla contagem’). São exemplos de matérias-primas elegíveis para dupla contagem os óleos alimentares usados, as cascas de

frutos secos, as gorduras animais, as frações de biomassa de resíduos (urbanos mistos, industriais ou provenientes da silvicultura e de indústrias conexas), entre outros.

Nessa medida, importa também destacar a contribuição verificada no recurso a outras matérias-primas residuais para produção de biodiesel, para além dos OAU, como por exemplo o sebo, ou aquelas que constam da Parte A do Anexo I do Decreto-Lei n.º 84/2022, de 9 de dezembro, e que concorrem para a produção dos chamados biocombustíveis avançados, com uma contribuição agregada de 14,6%.

Uma análise resumida às matérias-primas que estão na origem do biodiesel produzido em Portugal permite constatar que o sistema de dupla contagem em vigor, através do qual cada tep produzido a partir das matérias constantes do Anexo I do Decreto-Lei n.º 84/2022 dá lugar à emissão de dois TdB, tem motivado um uso crescente destas matérias residuais. Os OAU prevalecem no cabaz da produção nacional, com as outras matérias residuais, embora em menor escala, a registar um aumento progressivo.

2.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, via transesterificação, podem ter na sua composição diversos compostos cuja presença é indesejável ao processo. São exemplos desses compostos os ácidos gordos livres (AGL)²¹, a água, os compostos voláteis, o enxofre, o magnésio, o fósforo, o cálcio e a matéria insaponificável (nomeadamente álcoois de cadeia longa, ceras, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos).

A presença desses compostos indesejáveis torna necessário a implementação de processos de pré-tratamento das matérias-primas, como por exemplo a filtragem para remoção de partículas sólidas, a secagem para eliminação de água e outros compostos voláteis ou ainda a integração de processos para a redução do teor de ácidos gordos livres, de enxofre, fosforo, etc.

Dependendo do tipo de matéria-prima, a presença desses compostos indesejáveis ocorre em maior ou menor grau. Por exemplo, os sebos, as gorduras animais e os óleos alimentares usados requerem mais pré-tratamento do que um óleo alimentar virgem.

Nessa medida, também é evidente que o tipo de indústria associada à produção de biodiesel impacta nos processos de pré-tratamento que se tornem necessários implementar. Nos casos em que as unidades de produção de biodiesel sejam complemento de indústrias agroalimentares, o tipo de processos instalados pode ser muito diferente do que é comum em unidades vocacionadas para o tratamento de matérias residuais. Essas diferentes abordagens são particularmente notórias no que respeita à eliminação dos AGL dos *feedstocks* para a transesterificação.

Tendo em conta os aspetos referidos, no que respeita ao pré-tratamento de *feedstocks* para a transesterificação, importa descrever os seguintes processos:

- Os processos para a redução do teor de acidez dos óleos, que segregam os ácidos gordos livres dos *feedstocks* da transesterificação, em particular o processo de neutralização típico da indústria agroalimentar.
- Os processos que promovem a conversão de ácidos gordos livres em esteres alquílicos (biodiesel), como a esterificação ácida, ou a conversão de AGL em triglicéridos, como a glicerólise. Estes processos são típicos das unidades de produção de biodiesel vocacionadas para o processamento

²¹ ou FFA (abreviatura inglesa *Free Fat Acid*)

de matérias primas com elevado teor de AGL, como por exemplo as matérias residuais e as gorduras animais.

- A filtragem e remoção de partículas sólidas.
- A secagem dos óleos para remoção de água e outros compostos voláteis.

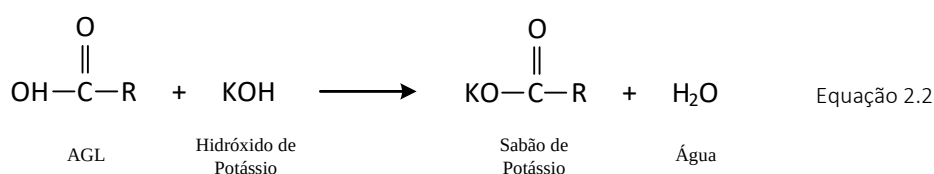
2.2.1 ELIMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GORDOS LIVRES (AGL)

Os AGL são compostos indesejados nos *feedstocks* dos processos de transesterificação, quando se utilizam catalisadores alcalinos nas reações, como por exemplo o hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de sódio (NaOH) ou os metilatos (KOCH₃ e NaOCH₃).

Os AGL reagem com o catalisador alcalino dando origem a sais de ácido carboxílico (sabão) e água. A saponificação é a maior barreira para a indústria de biodiesel porque reduz o rendimento do processo, aumenta a viscosidade dos produtos, forma emulsões e dificulta a separação do glicerol do biodiesel [11]. Adicionalmente, a formação de emulsões promove o aumento de custos do processo, em virtude da maior frequência de limpeza e substituição de filtros [37].

Um alto teor de AGL no *feedstock* destrói a reação de transesterificação, sendo que as matérias-primas com teores superiores a 1,0 wt % não devem ser processadas diretamente com catalisadores alcalinos, sem pré-tratamento [11]. Alguns autores, como Sridevi et al. [37], apontam limites mais restritivos para os teores de AGL nos *feedstocks* à transesterificação – 0,50 wt %.

A equação 2.2 apresenta a reação de saponificação de um AGL com um catalisador alcalino (hidróxido de potássio, neste caso), tendo como produtos da reação a água e sabão.



A eliminação dos AGL dos *feedstocks* dos processos de transesterificação pode ser concretizada de diversas formas, designadamente o processo tradicional adotado na indústria agroalimentar para a neutralização de óleos vegetais, a esterificação ácida - o pré-tratamento mais comum em ambiente industrial para matérias primas de elevada acidez - e a esterificação do glicerol ou glicerólise.

2.2.1.1 NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais têm na sua composição os triglicéridos e os ácidos gordos livres, para além de outros componentes indesejáveis como gomas, cetonas, aldeídos, etc., sendo que a acidez dos óleos resulta dos AGL [38].

A neutralização dos óleos vegetais é concretizada promovendo a saponificação dos AGL, conforme a equação 2.2, removendo posteriormente os sabões formados através de um processo físico.

O processo tradicional pode ser descrito da seguinte forma:

1. O óleo é aquecido até à temperatura ideal do processo - aproximadamente 85 °C [38].
2. É adicionado ácido fosfórico (H_3PO_4) num misturador dinâmico, seguindo a mistura para um reator estático para condicionamento dos fosfatídeos não-hidratáveis.
3. À saída do reator adiciona-se soda caustica (NaOH) diluída à corrente de óleo a tratar, para neutralizar os AGL e o ácido fosfórico previamente adicionado. O excesso de NaOH irá depender da acidez do óleo.
4. A mistura óleo + H_3PO_4 + NaOH segue para um reator do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*), para assegurar a reação de saponificação e a remoção dos fosfatídeos.
5. Seguidamente as massas (gomas + sabões) são removidas em duas centrifugas, com uma etapa intermédia de lavagem. Normalmente uma lavagem é suficiente, todavia, é possível adicionar mais etapas de lavagem e centrifugação para diminuir o teor de sabões.
6. Após separação da água de lavagem na última centrifuga, o óleo neutro passa a um secador a vácuo para eliminar a água.

O processo tradicional de neutralização de óleos vegetais, quando implementado na indústria de biodiesel, promove perdas que serão tanto maiores quanto maior a acidez dos *feedstocks* a tratar.

Todavia, os sabões têm mercado, inclusivamente dentro da própria indústria do biodiesel, se direcionados para unidades onde se consiga reverter a saponificação e a conversão dos AGL em biodiesel nos processos de esterificação ácida ou de glicerólise, que serão descritos nos próximos subcapítulos.

A Figura 2-11 apresenta esquematicamente o processo tradicional de neutralização de óleos vegetais e a Figura 2-12 apresenta uma imagem dos seus principais equipamentos.

Figura 2-11 – Processo de neutralização de óleos vegetais [38]

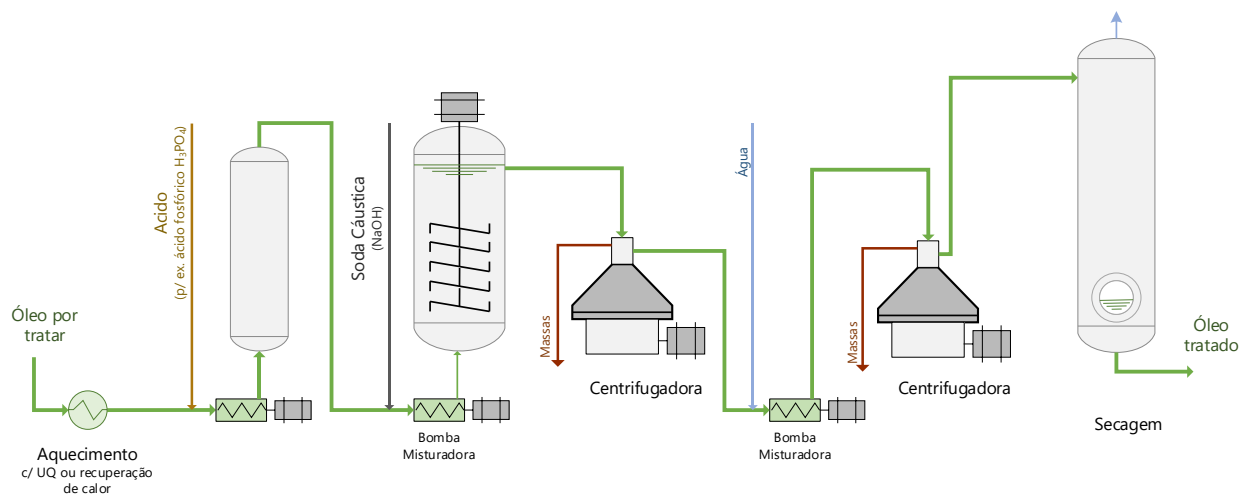


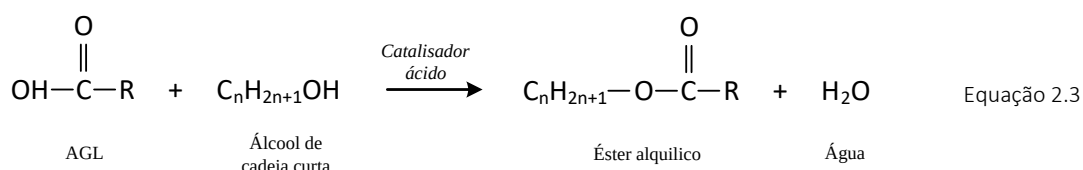
Figura 2-12 – Reatores e centrífugas do processo de neutralização de óleos vegetais (Cortesia da Fábrica Torrejana)



2.2.1.2 ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

O tratamento ácido é feito através reação dos AGL com um álcool de cadeia curta - o metanol, de preferência -, utilizando um ácido como catalisador, de onde resulta biodiesel e água como produtos da reação.

Este tratamento reduz o teor de AGL nos *feedstocks* para a reação de transesterificação, sem perdas de matéria-prima por força da remoção de sabões, como sucede no processo tradicional de neutralização dos óleos vegetais descrito em 2.2.1.1. A esterificação ácida é apresentada na equação 2.3.



A reação utiliza um catalisador homogêneo ácido, sendo o ácido sulfúrico (H₂SO₄) o mais comum em processos industriais. No tratamento ácido são também necessárias grandes quantidades de metanol para completar a reação e baixar de forma expressiva o teor de AGL.

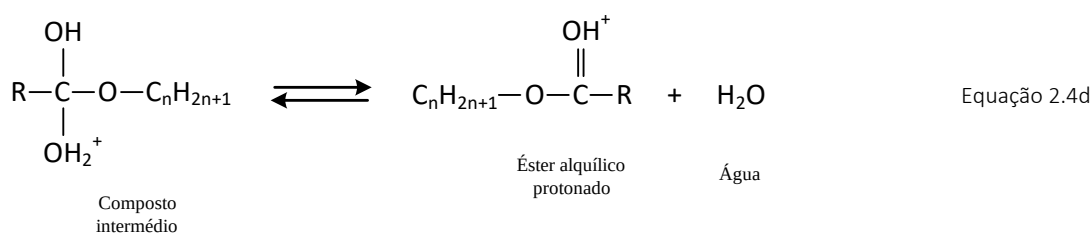
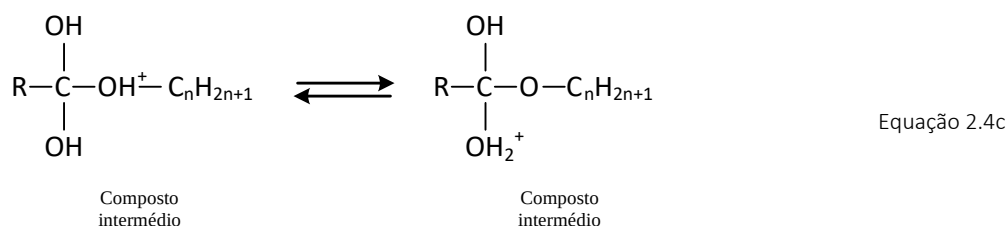
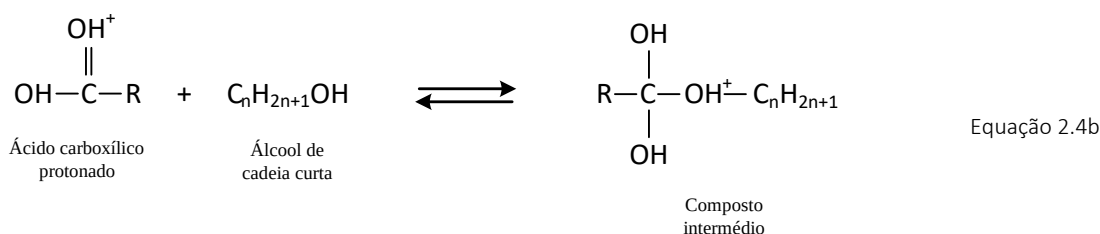
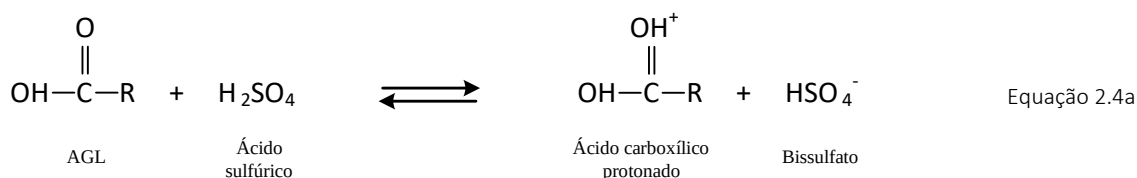
No presente trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica aos processos eliminação de AGL aos *feedstocks* à transesterificação, via esterificação ácida, cujo resumo se apresenta na Tabela 2-8.

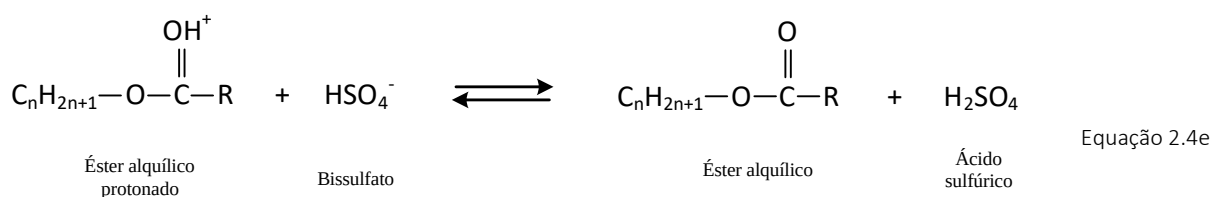
Tabela 2-8 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de pré-tratamento para eliminação de AGL via esterificação ácida

<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Álcool	Catalisador	Fração molar	Temperatura [°C]	Tempo de reação [min]	Resultados obtidos	Ref.
Lama de óleo de palma	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,75 wt. %	8:1	60	60	Redução do teor de FFA de 23 wt. % para 2 wt. %	[39]
Óleo alimentar usado	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,75 wt. % ^{feedstock}	40:1	60	120	Redução do teor de FFA de 5 wt. % para 0,5 wt. %	[40]
Óleo de peixe	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 1,5 wt. %	15:1	60	160	Redução do teor de FFA de 28 wt. % para 1,5 wt. %, com uma conversão máxima de 92,6% com um agitador a 700 rpm	[41]
Lama de óleo de palma	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de sulfato de alumínio (Al ₂ SO ₄ .14H ₂ O) 6 wt. %	20:1	60	180	Redução do teor de FFA de 36 wt. % para 0,82 wt. % com um agitador a 300 rpm	[42]
Mistura ácido oleico com óleo de girassol	Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 2,261 wt. %	6:1	55	120	Redução do teor de FFA de 10,7 wt. % para 0,5 wt. %, com uma conversão de 96%	[43]
Óleo da semente de seringueira	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 2,5 wt. %	6:1	60	30	Redução do teor de FFA de 20 wt. % para 3 wt. %	[44]
Óleo alimentar usado	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 1 wt. % [testado também para ácido clorídrico (HCl) e ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)]	2,5:1	60	Constante depois de 320	Redução do teor de FFA de 2,75 wt. % para 0,33 wt. %, com uma conversão de 88,8%	[45]

O mecanismo básico da esterificação ácida para conversão de AGL em biodiesel é apresentado por diversos autores [46] [47], de acordo com a descrição seguinte:

- O processo começa com a ionização do ácido sulfúrico (H_2SO_4), de onde resulta o par H^+ e o bissulfato (HSO_4^-). O ácido carboxílico (ou AGL) é protonado pelo ácido sulfúrico - equação 2.4a.
- Posteriormente ocorre um ataque nucleófilo do álcool no grupo carbonilo do ácido carboxílico formando um composto intermédio - equação 2.4b.
- O composto intermediário sofre um rearranjo - equação 2.4c -, seguido de perda de uma molécula de água - equação 4d.
- O bissulfato (HSO_4^-) recupera o catião H^+ , e forma-se uma molécula de éster alquílico (biodiesel) - equação 2.4e.





As unidades industriais de esterificação ácida, para pré-tratamento de *feedstocks* a reações de transesterificação, são tipicamente compostas por reatores do tipo CSTR, com arquiteturas semelhantes à apresentada na Figura 2-13.

As correntes com o óleo de elevado teor em AGL e a mistura de álcool + catalisador ácido são admitidas ao reator em circuitos distintos, de forma a poderem ser controladas separadamente.

A mistura de álcool + catalisador pode receber correntes provenientes de outros processos, nomeadamente da fase pesada do processo de transesterificação – rica em glicerina, álcool e catalisador do processo de transesterificação - ou AGL segregados no processo de purificação da glicerina, onde se elimina o que resta de sabões no glicerol através da reversão da reação de saponificação (ver equação 2.2).

Assim, uma unidade de esterificação ácida pode desempenhar duas funções, com integração antes e/ou após a reação de transesterificação, nomeadamente: (i) no pré-tratamento de matérias-primas (reagentes) da reação de transesterificação ou (ii) na recuperação de AGL e posterior conversão para biodiesel resultante do tratamento dos produtos da reação. Em ambas as situações, a esterificação ácida promove a conversão das matérias-primas para biodiesel, reduz as perdas e melhora a produtividade do processo.

A corrente que sai do reator de esterificação ácida pode ser re-circulada com o intuito de aumentar os tempos de reação, ajustando-os à acidez dos *feedstocks* a tratar e aos parâmetros operacionais requeridos a jusante no processo industrial.

O esquema processual apresentado na Figura 2-13 inclui ainda um economizador para recuperação parcial da fase gasosa formada no reator, rica em álcool, e um reservatório de recolha do óleo com baixa acidez. Os voláteis são recolhidos por forma a recuperar o álcool evaporado.

A Figura 2-14 apresenta uma imagem de uma unidade de esterificação ácida implementada numa fábrica de biodiesel.

Figura 2-13 – Esquema processual de uma unidade de esterificação ácida

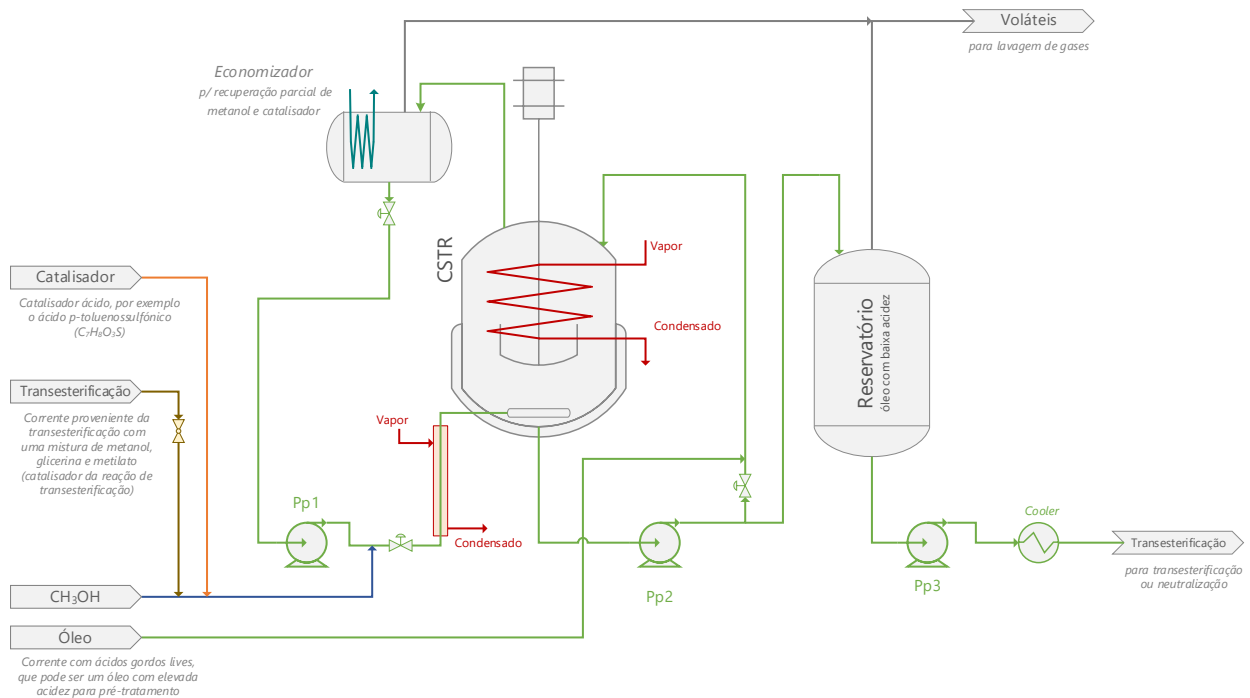


Figura 2-14 – Unidade de esterificação [48]



O tratamento ácido, com catálise homogênea, promove elevada corrosão dos equipamentos, pelo que alguns autores [49] apontam ser essencial encontrar processos alternativos para eliminar os AGL dos *feedstocks* da transesterificação.

Uma possível abordagem é a esterificação com catálise heterogênea, como a que se apresenta no diagrama processual da Figura 2-15 [50].

O processo consiste numa colocação em série de dois reatores de leito fixo, com fluxo descendente, com um catalisador de resina de permuta iônica.

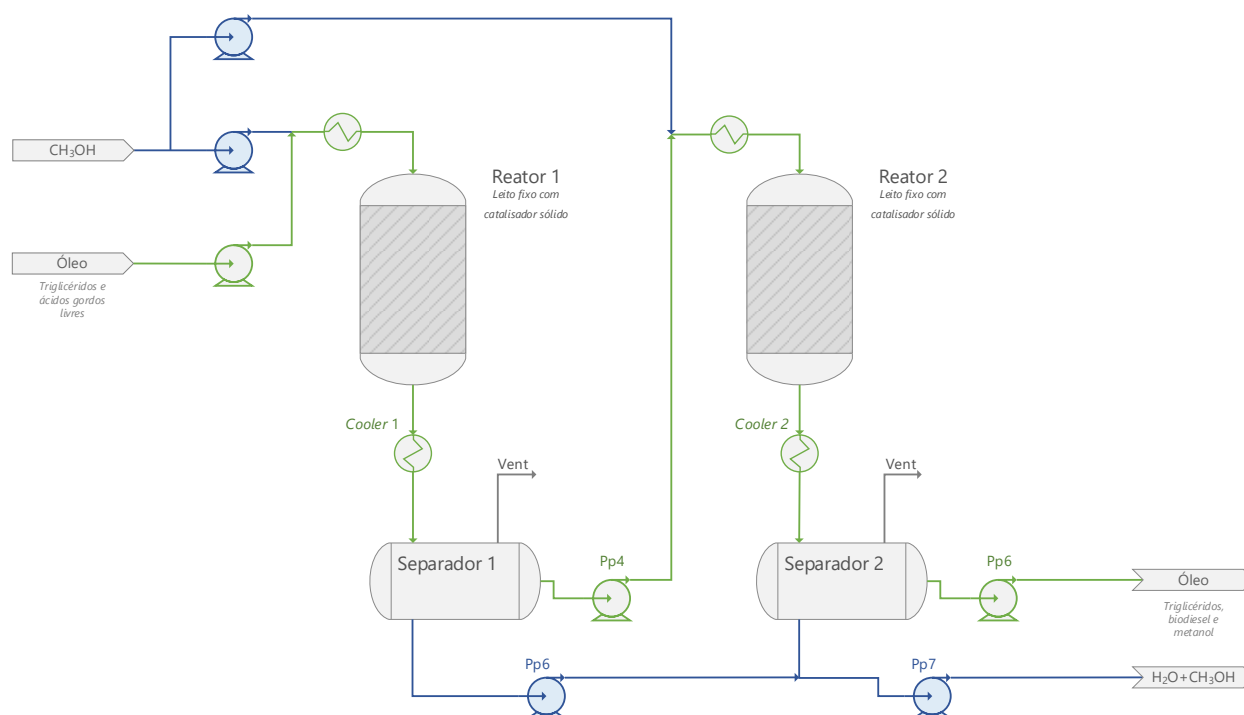
O *feedstock* com elevado teor em AGL (até 20% wt) e o metanol são pré-aquecidos e alimentados ao tanque de esterificação, onde ocorre a reação. Após a passagem pelo primeiro leito, é alcançada uma conversão de 90%, ficando um teor 2% wt de AGL no efluente do reator [50].

A corrente que sai do reator é arrefecida e vai a um separador de onde é removido excesso de metanol e a água da reação (fase pesada). A fase ligeira, rica em triglicéridos, esteres metílicos (biodiesel) e metanol, com um menor teor em AGL, segue para o reator de segundo estágio. Esta corrente, antes de ser alimentada ao segundo tanque de esterificação, recebe um *make-up* de metanol e é pré-aquecida.

No segundo leito consegue-se novamente uma conversão de 90%, de onde resulta um teor de 0,2% wt de AGL no efluente do reator [50]. A corrente que sai do reator do segundo estágio é arrefecida e decantada.

A fase ligeira obtida no segundo separador segue para secagem e, posteriormente, para o processo de transesterificação. As fases pesadas retiradas dos separadores seguem para uma coluna de destilação para recuperação do metanol.

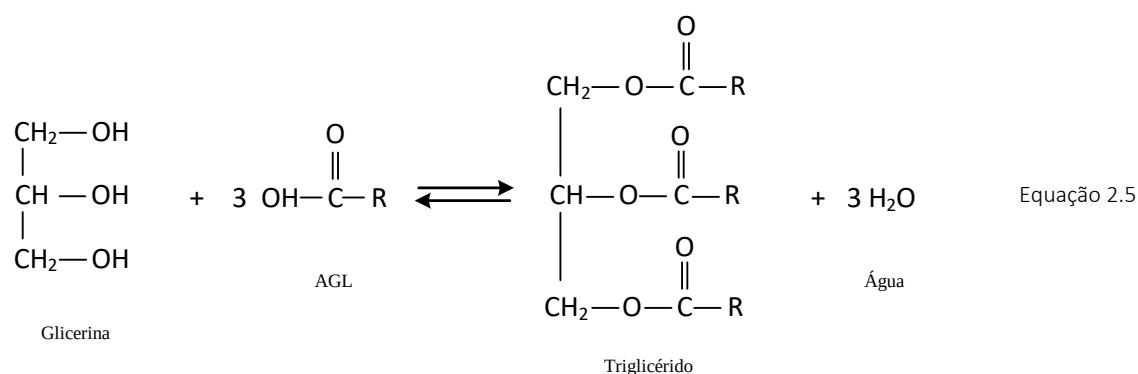
Figura 2-15 – Esquema processual de uma unidade de esterificação com catálise heterogênea



Este processo é menos agressivo do que a tecnologia convencional de esterificação ácida com H_2SO_4 , com a vantagem adicional de dispensar a neutralização subsequente com hidróxido de sódio (NaOH) e ser menos propenso à formação de emulsões.

2.2.1.3 GLICERÓLISE

A glicerólise, ou esterificação do glicerol, é um processo de tratamento que converte AGL em triglicéridos, de acordo com a equação seguinte, dispensando a utilização de metanol como ocorre na esterificação ácida.



Na glicerólise são necessárias pequenas quantidades de glicerol – uma mole de glicerol para três moles de AGL. Os glicerídeos formados são posteriormente convertidos em biodiesel através da reação de transesterificação.

A glicerólise é menos comum na indústria de produção de biodiesel, pois requer o uso de catalisadores metálicos de elevado custo a temperaturas elevadas (que podem atingir os 220 °C) [11]. Todavia, é uma tecnologia comumente adotada em outros processos industriais para produzir surfactantes e emulsionantes, nos setores alimentar, cosmético ou farmacêutico. A reação de esterificação do glicerol é um processo impactado pela temperatura - com uma conversão diretamente proporcional a esta propriedade -, requerendo assim condições operativas mais exigentes do que o tratamento por esterificação ácida [11] [51].

O glicerol bruto resultante da produção de biodiesel pode ser utilizado na glicerólise, mas apenas após tratamento para remoção de impurezas e redução de pH [11].

A Tabela 2-9 apresenta o resumo de uma revisão bibliográfica aos processos eliminação de AGL aos *feedstocks* para a reação de transesterificação, via esterificação do glicerol.

Tabela 2-9 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de pré-tratamento para eliminação de AGL via esterificação do glicerol

<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Catalisador	Fração molar	Temperatura [°C]	Tempo de reação [min]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de ricino	Reação não catalisada	1:1	120	30 (24h fase de separação)	Redução do teor de FFA de 2,5 wt. % para 0,2 wt. %	[52]
Óleo não especificado	Lípase	---	---	1440 (24h)	Redução do teor de FFA de 17 wt. % para 3 wt. %	[53]
Óleo de palma	Lípase	6:1	40	1440 (24h)	Conversão de 99%	[54]
Óleo não especificado	Solução de cloreto de zinco (ZnCl ₂) 0,3 wt. %	1:1	195	---	Conversão de 99%	[55]
Lamas de tratamento de águas residuais	Zn-Al ₂ O ₃ 1,8 wt. % e outros	---	238	60	Redução do teor de FFA de 86 wt. % para 1 wt. %	[56]
Ácido láurico	HSO ₃ SBA-15 (mesoporoso) 5 wt. %	4:1	160	420	Conversão de 99%	[57]
Ácido linoleico comercial	Cloreto de estanho (SnCl ₂) 0,1 wt. %	20% acima da estequiometria	160	60	Conversão de 90%	[49]
Óleo de Nagchampa	Acetato de zinco (Zn(O ₂ CCH ₃) ₂) 0,1 wt. %	2:1	105	25	Conversão de 93,5%	[58]
Resíduos do processo de produção de cacau	Óxido de cálcio (CaO) 1:25 wt. % ^{feedstock}	6:1	80	20	Redução do teor de FFA de 43 wt. % para 5,8 wt. %, com uma conversão de 86,1%	[51]
Óleo Jatrofa	Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,75 wt. %	Fração mássica 2,24g/1g	65	73	Redução do teor de FFA de 4,6 wt. % para 0,07 wt. %	[59]

2.2.2 REMOÇÃO DE PARTÍCULAS SÓLIDAS

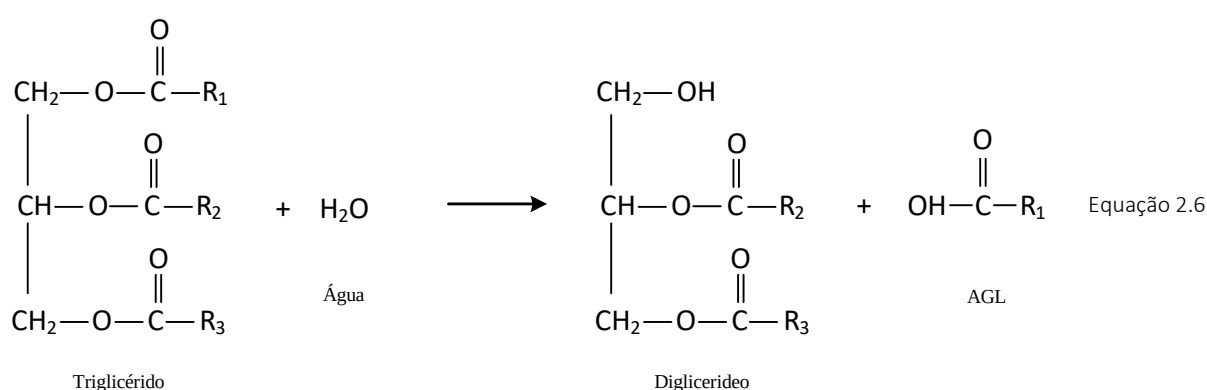
As partículas sólidas das matérias-primas, como areias, cascalho, ossos, gomas e outras partículas insolúveis, devem ser removidas. O *feedstock* deve ser pré-aquecido e passar por um filtro com malha de 250 micrómetros para garantir a perfeita remoção de partículas sólidas insolúveis.

2.2.3 SECAGEM (REMOÇÃO DE ÁGUA E COMPONENTES VOLÁTEIS)

A matéria-prima uma vez filtrada deve ser aquecida acima de 100 °C para eliminar a água e outras matérias voláteis.

A água promove a decomposição dos triglicéridos em diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos gordos livres (AGL). A decomposição dos triglicéridos leva à quebra da reação de transesterificação, além de aumentar o teor de AGL no ambiente reacional, promovendo a saponificação e a formação de emulsões.

A equação seguinte traduz a decomposição de um triglicérido por ação da água, de onde resulta um diglicerídeo e um AGL.



Elgharbawy et al. refere que o teor máximo de água não deve ser superior a 0,3 wt. % em peso [11]. Outros autores [37] apontam limites mais restritivos para o teor de água máximo nos *feedstocks* da reação de transesterificação, designadamente 0,05 wt %.

A presença de matérias voláteis no *feedstock* da reação de transesterificação pode igualmente impactar negativamente o rendimento do processo, seja por diluição da matéria-prima ou por reação com o catalisador.

As matérias-primas, após a secagem, devem ser arrefecidas até temperatura ambiente antes de serem alimentadas à reação de transesterificação.

2.2.4 ANÁLISES A REALIZAR AOS *FEEDSTOCKS* DA TRANSESTERIFICAÇÃO

Para além da eliminação dos AGL, da água, das matérias voláteis e insolúveis é necessário realizar um conjunto de verificações para determinar se as matérias-primas estão em condições de ser processadas.

De entre os parâmetros a analisar destacam-se os seguintes:

1. O **índice saponificação**²² deve ser determinado, sendo indicativo dos comprimentos das cadeias de ácidos gordos.
2. A **matéria insaponificável**, nomeadamente os compostos orgânicos que não reagem com substâncias básicas de forma a originar sabões, como por exemplo álcoois de cadeia longa, ceras, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos, e que devem ser quantificados [11]. Refira-se que estes compostos apolares estão ainda presentes no biodiesel, após a reação de transesterificação.
3. **Água + insolúveis + matéria insaponificável** (*Moisture, Insoluble, and Unsaponifiable*, MIU), que corresponde à fração das matérias-primas que não se conseguem converter em ésteres alquílicos (biodiesel) através das reações de transesterificação ou esterificação, e que deve igualmente ser quantificada [11].
4. O teor de **enxofre**, que deve ser inferior a 15 ppm (EN 14214) [11].
5. Os teores de **magnésio, fósforo e cálcio**, que devem ser controlados. O teor de fósforo no biodiesel deve ser limitado a 10 ppm (0,001 wt %) e a quantidade total de magnésio e cálcio inferior a 5 ppm [11]. A presença de cálcio, fósforo e magnésio são normalmente associados a gomas e fosfolípidios, os quais têm o potencial de funcionar como emulsionantes ou produzir sedimentos, reduzindo o rendimento dos processos de transesterificação [11].
6. A **estabilidade à oxidação**, que no biodiesel deve respeitar as especificações da EN 14214, e que deve ser aferida. A estabilidade à oxidação é influenciada pela existência ligações duplas carbono-carbono nos bio-óleos e nas gorduras animais - cadeias insaturadas - e pela presença de antioxidantes naturais que evitem a oxidação dos triglicerídeos.
7. Outras propriedades como a **viscosidade cinemática** e a **cor dos óleos e das gorduras**²³ devem ser também aferidas e controladas.

²² O índice de saponificação corresponde à quantidade de hidróxido de Potássio (KOH), em miligramas, necessário para saponificar uma grama de gordura em condições especificadas

²³ comparada a um standard da *Fat Analysis Committee* (FAC).

2.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO - TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é uma reação através da qual três grupos orgânicos (alquilo) de álcoois de cadeia curta formam com os grupos orgânicos de um triglicerídeo três novas moléculas de éster alquílico e uma molécula de glicerol, com ou sem presença de catalisador (ver equação 2.1).

Os tipos de reação de transesterificação podem ser: (i) reação com catalise homogénea alcalina, (ii) reação com catalise homogénea ácida; (iii) reação com catálise heterogénea; (iv) reação em condições supercríticas e (v) reação com catalise enzimática.

O mais comum é a transesterificação com catalise homogénea alcalina, por ser o processo mais rápido, com o melhor rendimento e em condições operativas menos exigentes [11]. É também o tipo de processo com o menor custo, a menor corrosividade e a menor toxicidade [11].

2.3.1 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HOMOGÉNEA ALCALINA

Neste processo o triglicérido reage com um álcool de cadeia curta (normalmente metanol ou etanol), na presença de um catalisador homogéneo alcalino, formando biodiesel e glicerina (ver equação 2.1).

Conforme referido, a transesterificação com catálise homogénea alcalina é o processo mais rentável e, nessa medida, o mais utilizado em contexto industrial [11].

De acordo com a literatura científica, os catalisadores mais comuns adotados nos processos de transesterificação com catálise homogénea alcalina são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) [11] [37]. Porém, em contexto industrial, também é comum serem adotados como catalisadores alcalinos o metilato de potássio (KOCH_3) e o metilato de sódio (NaOCH_3) e, menos frequentemente, o etóxido de sódio ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) [37].

Refira-se que os metilatos de potássio (KOCH_3) e de sódio (NaOCH_3) são catalisadores melhorados face aos hidróxidos de potássio (KOH) e de sódio (NaOH), respetivamente, formando por dissociação o metóxido (CH_3O^-) como ião negativo ao invés do hidróxido (OH^-) [37].

Todavia, do ponto de vista industrial, o hidróxido de potássio (KOH) ainda é o catalisador mais utilizado por ser o que tem menor tendência à formação de sabão [11]. Adicionalmente, o glicerol bruto formado na transesterificação catalisada com o KOH é mais fácil de separar do biodiesel do que o produzido com o NaOH [37].

O hidróxido de potássio (KOH) adquire-se a um preço baixo, permitindo grande produtividade em condições operacionais pouco exigentes - conseguem-se rendimentos de 98% com temperaturas e pressões moderadas e tempos de reação razoáveis [11].

São muitos os fatores com impacto notório no rendimento da transesterificação com catálise homogénea alcalina, nomeadamente: a proporção de álcool para bio-óleo, o álcool utilizado e a sua pureza, o catalisador utilizado e a sua concentração na solução, o tempo de reação, a temperatura, a pressão, as condições da mistura, o teor de água e de AGL nas matérias-primas e a pureza das matérias-primas [11].

A transesterificação com catálise homogénea alcalina é fortemente afetada pela temperatura de reação. À medida que a temperatura aumenta, a taxa de reação também aumenta e, consequentemente, a formação de biodiesel [11]. Porém, Ferrari et al. [60] relataram que o aumento excessivo da temperatura aumenta a reação de saponificação, que se torna ainda mais significativa com o aumento do tempo de reação. A temperatura de reação não deve exceder o ponto de ebulição do álcool, pelo que a faixa ideal quando se utiliza o metanol (CH_3OH) deve estar entre 40 °C e os 60 °C, conforme relatado por Zi et al. [61].

Kawentar e Budiman [62] apontam ser necessário uma quantidade elevada de álcool para completar a reação. A fração molar mínima de álcool para óleo é de 3:1 (proporção estequiométrica), porém, a maioria dos processos industriais usam frações de 6:1 ou superiores. Yaakob et al. [63] apontam uma fração molar ótima de metanol para óleo alimentar usado de 9:1.

Huber et al. [64] referem que a conversão é diretamente proporcional ao tempo de reação, até às 2 horas, e que tempos superiores deixam de afetar o rendimento do processo. Porém, apontam que prolongar os tempos de reação promove a reação inversa, diminuindo o rendimento, favorecendo a saponificação.

Tendo em conta que a transesterificação com catálise homogénea alcalina é impactada negativamente pelo teor de água e de AGL, bem como pela presença de partículas sólidas, o pré-tratamento das matérias-primas é fundamental [11].

A Tabela 2-10 apresenta um resumo da revisão bibliográfica efetuada sobre os processos de transesterificação com catálise homogénea alcalina para produção de biodiesel.

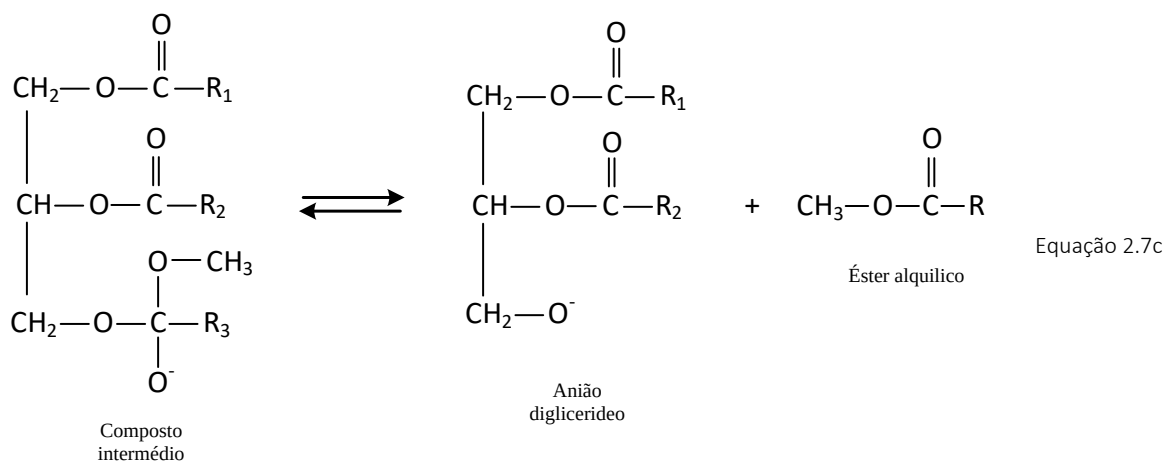
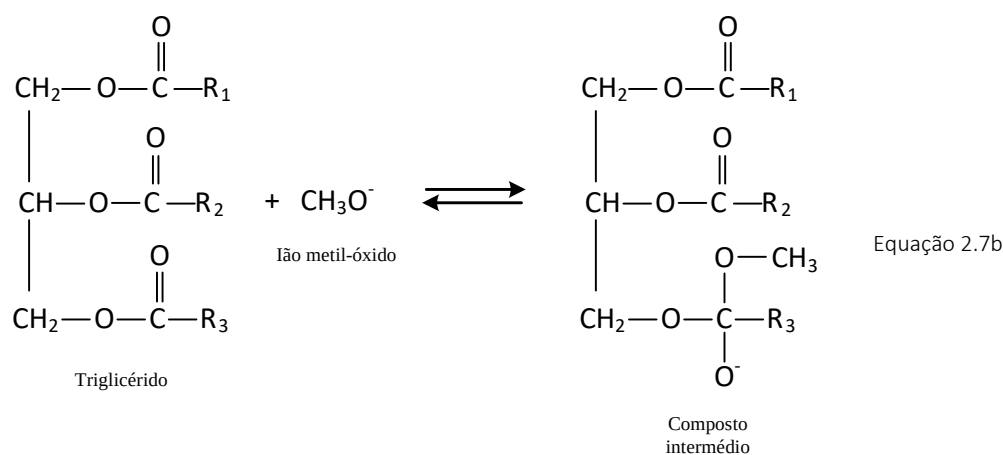
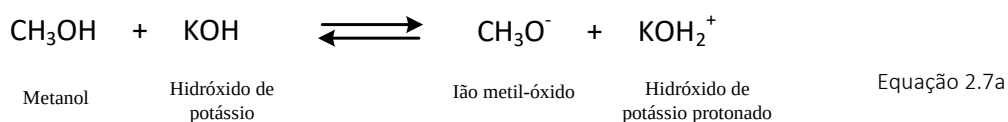
Tabela 2-10 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação com catálise homogênea alcalina para produção de biodiesel

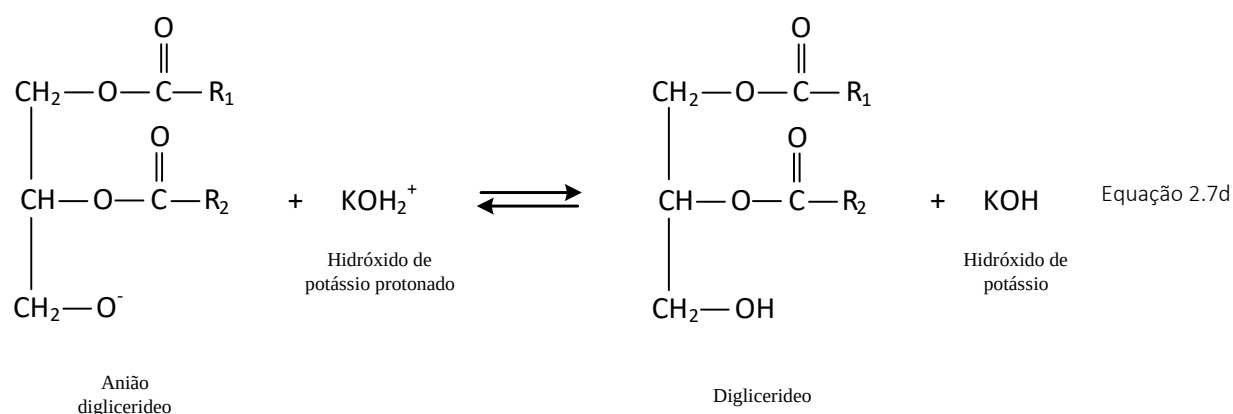
<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Álcool	Catalisador	Fração molar	Temperatura [°C]	Tempo de reação [min]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo alimentar usado com 15.0% w/w AGL	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 5 wt. %	15:1	70	120	Produção de 88%	[65]
Óleo alimentar usado de girassol	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 wt. %	9,5:1	50	20	Produção de 98%	[66]
Óleo de Colza	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 wt. %	6:1	65	---	Produção de 96%	[67]
Óleo de peixe	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 wt %	6:1	32	60	Produção de 96%	[68]
Óleo alimentar usado	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 wt %	7,3:1	58,3	---	Produção de 96%	[69]
Óleo alimentar usado	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 wt. %	6,18:1	66,5	---	Produção de 92,76%	[62]
Óleo alimentar usado	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 wt. %	6:1	65	75	Biodiesel com 0,89g/cm ³ , viscosidade 6 C.st; teor de FFA de 0,11 wt. %; <i>acid value</i> de 0,256 mg KOH/g	[70]
Óleo alimentar usado	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 wt. %	9,5:1	50	20	Produção de 98%; Biodiesel com 0,877g/cm ³ ; viscosidade 5,8 C.st	[66]

G. Kafuku e M. Mbarawa [71] interpretaram o mecanismo básico da transesterificação com catálise alcalina, de acordo com a descrição seguinte:

- O processo começa com a reação do catalisador com álcool para produzir um ião alquil-óxido e uma molécula de catalisador protonado (equação 2.7a).
- O ião alquil-óxido forma um composto intermédio com a molécula de triglicerídeo (equação 2.7b).
- O composto intermediário é decomposto num éster alquílico (biodiesel) e num anião de diglicerídeo instável (equação 2.7c).
- O anião de diglicerídeo instável recebe o protão (H⁺) do catalisador protonado, formando um diglicerídeo e regenerando o catalisador (equação 2.7d).

As equações seguintes apresentam o mecanismo básico da transesterificação com catálise alcalina, considerando o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador e o metanol como álcool da reação (CH₃OH). O mecanismo anterior é repetido com o diglicerídeo formado para produzir uma molécula de biodiesel e um monoglicerídeo e, posteriormente, com o monoglicerídeo para produzir glicerol e biodiesel.





As reações de transesterificação com catalise homogênea alcalina, em ambiente industrial, ocorrem em reatores do tipo (i) tanques com agitação contínua (*CSTR - continuous stirred-tank reactor*), (ii) colunas com misturadores estáticos ou (iii) tanques sem misturadores.

Uma unidade industrial é composta genericamente por vários reatores operados em série, com separação sequencial da fase pesada dos produtos da reação, rica em glicerol, álcool e catalisador alcalino, por forma a favorecer a reação direta.

A Figura 2-16 apresenta um esquema processual de uma unidade de transesterificação para produção de biodiesel, composta por três reatores ligados em série: dois tanques sem misturadores (reatores 1 e 2) e um CSTR.

Esta arquitetura foi patenteada por um dos principais fornecedores de fábricas de biodiesel – a *Desmet Ballestra* – que normalmente coloca dois conjuntos de 3 reatores, cada um idêntico ao apresentado na Figura 2-16, e que podem ser operados em série ou em paralelo dependendo da qualidade das matérias-primas e das especificações do produto final (biodiesel).

No processo apresentado na Figura 2-16, é alimentada uma corrente de óleo tratado + metanol (CH_3OH) + metilato de sódio (NaOCH_3) ao primeiro reator, através da bomba (*Pp1*), antecedido de um pré-aquecimento até aproximadamente 60°C , utilizando vapor como utilidade quente. Note-se que a bomba *Pp1* promove a mistura dos reagentes e do catalisador alcalino e, simultaneamente, recircula efluentes do reator 1 por forma a controlar o tempo de reação e melhorar a taxa de mistura.

A fase pesada retirada do reator 1, composta maioritariamente por glicerol, metanol e metilato, é enviada para tratamento. A fase leve, composta por glicerídeos, esteres metílicos, metanol e metilato passa por *overflow* no reator 1 e segue para a bomba *Pp2* que alimenta o segundo reator.

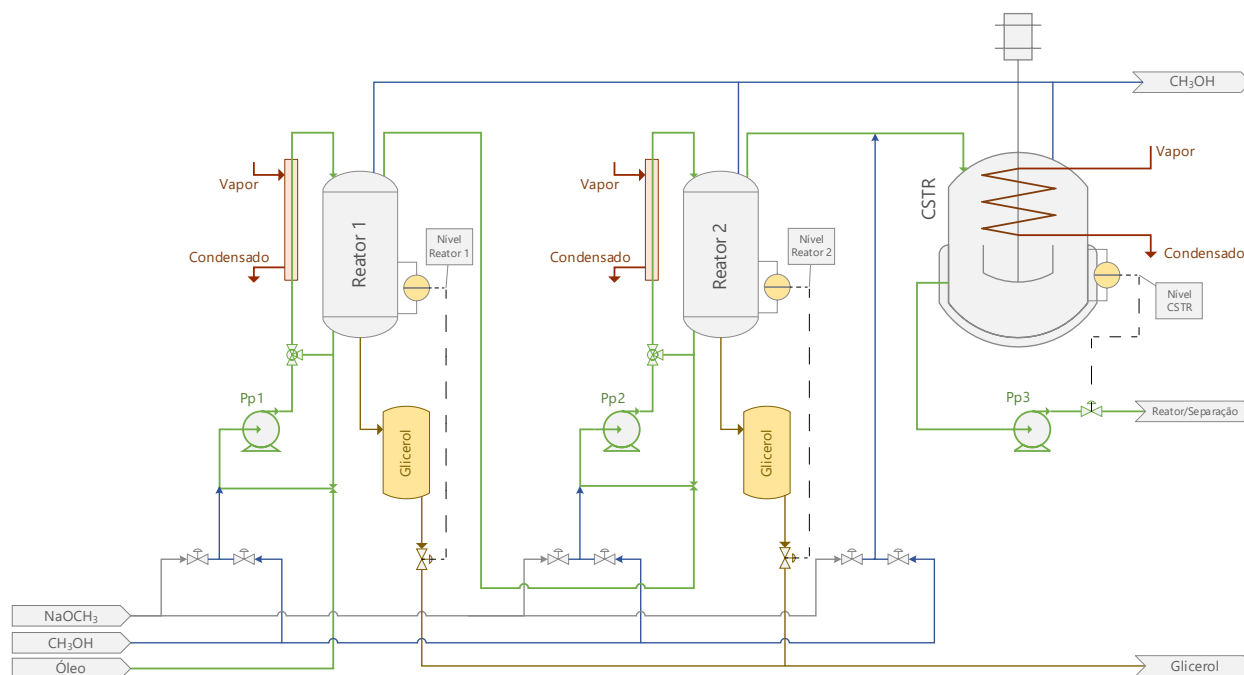
A bomba *Pp2* alimenta o segundo reator com a fase leve retirada do *reator 1*, recebe um *make-up* de metanol e metilato e recircula efluentes retirados do *reator 2*, melhorando desta forma a taxa de mistura e controlando o tempo de reação. A corrente que alimenta o *reator 2* é igualmente pré-aquecida até aos 60°C, utilizando vapor como utilidade quente.

A semelhança do *reator 1*, fase pesada retirada do *reator 2* é enviada para tratamento e a fase leve passa por *overflow* e segue para o terceiro reator - o CSTR -, após um *make-up* de metanol e metilato.

O CSTR é aquecido de forma a manter a temperatura da reação nas condições ótimas e, dependendo da configuração da fábrica, envia o efluente para um segundo trem, idêntico ao descrito anteriormente, ou para as unidades de separação.

A segregação do glicerol nos reatores 1 e 2 é efetuada através do controle do nível da fase pesada, rica em glicerol e com concentrações relevantes de metanol e metilato. A fase gasosa (mais volátil) que se forma nos (3) reatores é enviada para retificação/recuperação do metanol.

Figura 2-16 – Esquema processual de uma unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina - Desmet Ballestra



A Figura 2-19 apresenta duas unidades de transesterificação com catálise homogénea alcalina, do fabricante *Desmet Ballestra*, com uma filosofia semelhante ao esquema processual apresentado na Figura 2-16.

Figura 2-17 – Unidade de transesterificação com catálise homogênea alcalina - *Desmet Ballestra*
(Cortesia da Fábrica Torrejana – trens de reatores 1 e 2)



Conforme referido, a reação de transesterificação produz dois produtos - o biodiesel e a glicerina -, aos quais acresce excesso de metanol e catalisador nos efluentes dos reatores. Todos estes produtos devem ser separados e o excesso de metanol deve ser recuperado.

A Figura 2-18 apresenta um esquema processual de uma unidade de separação de fases da reação de transesterificação e lavagem do biodiesel.

No processo da Figura 2-18, a corrente que sai da unidade de transesterificação, rica em esteres alquílicos, glicerina, com excesso de metanol, catalisador alcalino e restos de sabões é aquecida e vai a um evaporador para recuperação de metanol.

A fase pesada que sai do evaporador segue para um separador, onde a mistura deve decantar durante aproximadamente quatro horas para completar a separação de fases, por diferença de densidade. A densidade do biodiesel é de cerca de $0,88 \text{ g/cm}^3$, enquanto a densidade da glicerina é de cerca de $1,05 \text{ g/cm}^3$ [72] [73].

Após decantação obtêm-se duas camadas: (i) a camada superior composta por biodiesel bruto, tipicamente de cor amarela clara, contendo esteres alquílicos, com vestígios de glicerina, sabões, metanol e catalisador alcalino, e (ii) a camada inferior, com uma mistura de glicerina, metanol e catalisador, de cor castanha escura [11].

A fase pesada vai para as unidades de tratamento de glicerol e a fase leveira é bombeada (Pp1) para lavagem do biodiesel bruto, com água destilada morna (próximo da temperatura ambiente). A fase gasosa que se forme no separador e no tanque de recolha de fase leveira é enviada para retificação/recuperação do metanol.

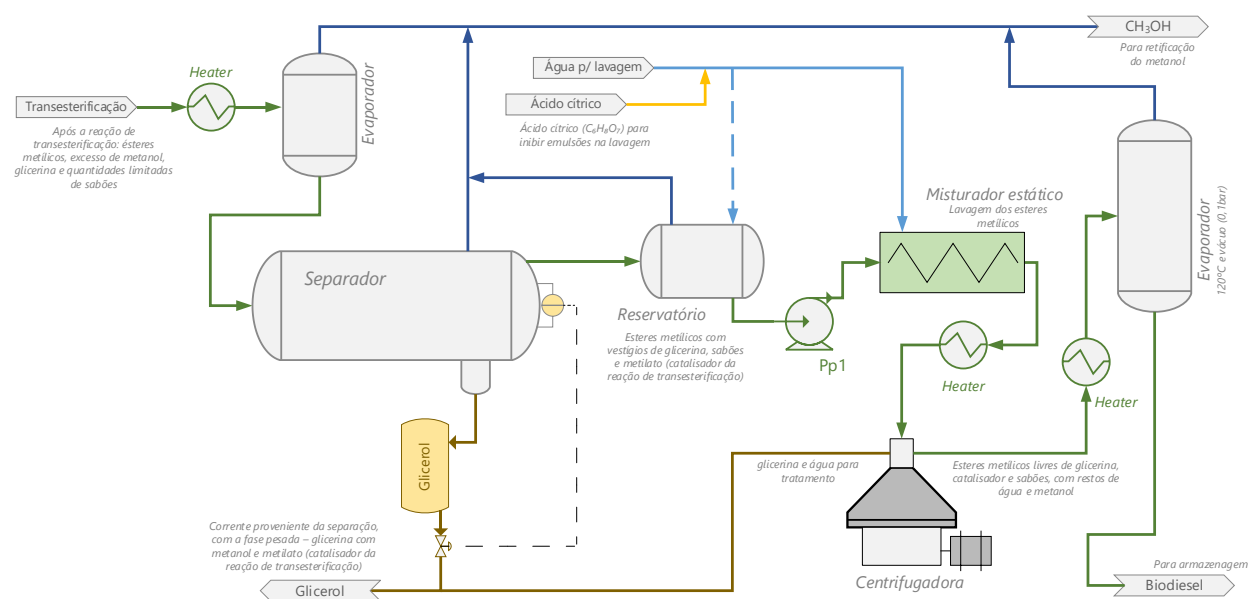
Conforme referido, a fase leveira com o biodiesel bruto contém quantidades residuais de sabões, o que requer a injeção de um ácido fraco – tipicamente o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) – para evitar a formação de emulsões no processo de lavagem.

O objetivo da lavagem com água é remover sais e sabão formados durante a reação de transesterificação [73]. À saída da etapa de lavagem as camadas de biodiesel e de água devem ficar transparentes [73].

No processo apresentado na Figura 2-18, o biodiesel bruto deve ser lavado num misturador estático, com uma solução aquosa de ácido cítrico, e ser centrifugado para retirar restos de glicerol e água. Os esteres alquílicos que saem da centrifugadora, isentos de glicerina, catalisador e sabões, mas com restos de metanol e água, devem seguir para um evaporador.

A coluna de evaporação opera a 120°C e a vácuo (aproximadamente 0,1 bar), retirando pelo topo os compostos voláteis (água + metanol) e pela base o biodiesel tratado. Os compostos voláteis vão para as unidades de retificação/recuperação do metanol e o biodiesel para armazenagem.

Figura 2-18 – Esquema processual de uma unidade de separação de fases da reação de transesterificação e lavagem do biodiesel



A Figura 2-21 apresenta equipamentos de uma unidade de separação de fases da reação de transesterificação e lavagem do biodiesel.

Figura 2-19 – Unidade de separação de fases da reação de transesterificação e lavagem do biodiesel
(Cortesia da Fábrica Torrejana)



A unidade de transesterificação apresentada na Figura 2-16 e na Figura 2-17 é composta por reatores do tipo tanques com agitação contínua (*CSTR - continuous stirred-tank reactor*) e tanques sem misturadores e a separação de fases concretizada essencialmente por decantação.

Esta abordagem foi adotada pela *Desmet Ballestra* em diversas fábricas de biodiesel, porém, existem outras concepções como a da unidade de transesterificação apresentada na Figura 2-20, patenteada pela *GEA Westfalia*, com esquemas processuais e equipamentos diferentes do que se apresentou na Figura 2-16.

Desde logo a unidade de transesterificação da *GEA Westfalia* apresentada na Figura 2-20 adota reatores diferentes – designadamente colunas com misturadores estáticos – e promove essencialmente a separação de fases em centrifugadoras.

A bomba *Pp1* alimenta um primeiro estágio de reatores com óleo tratado, previamente misturado com metanol (CH_3OH) e metilato de sódio (NaOCH_3). Essa mistura, após bombagem, é pré-aquecida até aos 60°C antes de entrar no primeiro estágio de reatores.

A mistura de óleo tratado + metanol + metilato entra pelo topo do primeiro reator (do 1.º estágio) – uma coluna com misturadores estáticos – e faz um percurso descendente. Entra num segundo reator com misturadores estáticos pelo fundo, faz um percurso ascendente, e sai pelo topo.

Nas colunas com misturadores estáticos dá-se a reação de transesterificação, com acumulação de fase pesada no fundo. A fase pesada, rica em glicerol e com concentrações consideráveis de metanol e metilato, é retirada pelo fundo e segue para as unidades de tratamento e purificação de glicerol.

A corrente que sai pelo topo do segundo reator (do 1.º estágio), com uma mistura de glicerídeos, esteres metílicos, glicerol, metanol, metilato e sabões segue para uma centrífugadora, onde é separada uma fase pesada, rica em glicerol, metanol e metilato, que segue igualmente para as unidades de tratamento e purificação de glicerol.

Da centrífugadora saí também uma fase ligeira rica em glicerídeos e esteres metílicos, com concentrações consideráveis de metanol e metilato e vestígios de glicerol e sabões. Esta mistura segue para um segundo estágio de reação e separação, conceptualmente semelhante ao primeiro.

No segundo estágio, a fase ligeira que sai da primeira centrífugadora recebe um *make-up* de metanol (CH_3OH) e metilato de sódio (NaOCH_3), é bombeada em *Pp2* e pré-aquecida antes de entrar nos reatores do 2.º estágio.

O primeiro reator (do 2.º estágio) é alimentado pelo topo e a mistura faz um percurso descendente e sai pelo fundo. O efluente do primeiro reator (do 2.º estágio), que segue para o segundo reator, entra pelo fundo, faz um percurso ascendente e sai pelo topo.

Os reatores do 2.º estágio são igualmente colunas com misturadores estáticos, que acumulam fase pesada nos fundos, rica em glicerol, metanol e metilato. Esta fase é segregada e enviada para as unidades de tratamento e purificação de glicerol.

O efluente que sai pelo topo do segundo reator (do 2.º estágio), com uma mistura de esteres metílicos, glicerol, metanol, metilato e sabões segue para a segunda centrifugação. O glicerol é separado, incluindo parte do metanol e metilato na mistura, e enviado para as unidades de tratamento e purificação de glicerol. O biodiesel bruto, com esteres metílicos, metanol, metilato e vestígios de glicerol e sabões é enviado para um tanque de decantação e posteriormente para lavagem.

O processo de lavagem do biodiesel bruto - não representado na Figura 2-20 - ocorre numa coluna de *stripping* em contracorrente – o biodiesel faz o percurso ascendente e a solução de água de lavagem o descendente.

A Figura 2-21 apresenta uma unidade de transesterificação com catálise homogénea alcalina, do fabricante *GEA Wesfalia*, com uma filosofia semelhante ao esquema processual apresentado na Figura 2-20.

Figura 2-20 – Esquema processual de uma unidade de transesterificação com catálise homogênea alcalina - GEA Westfalia

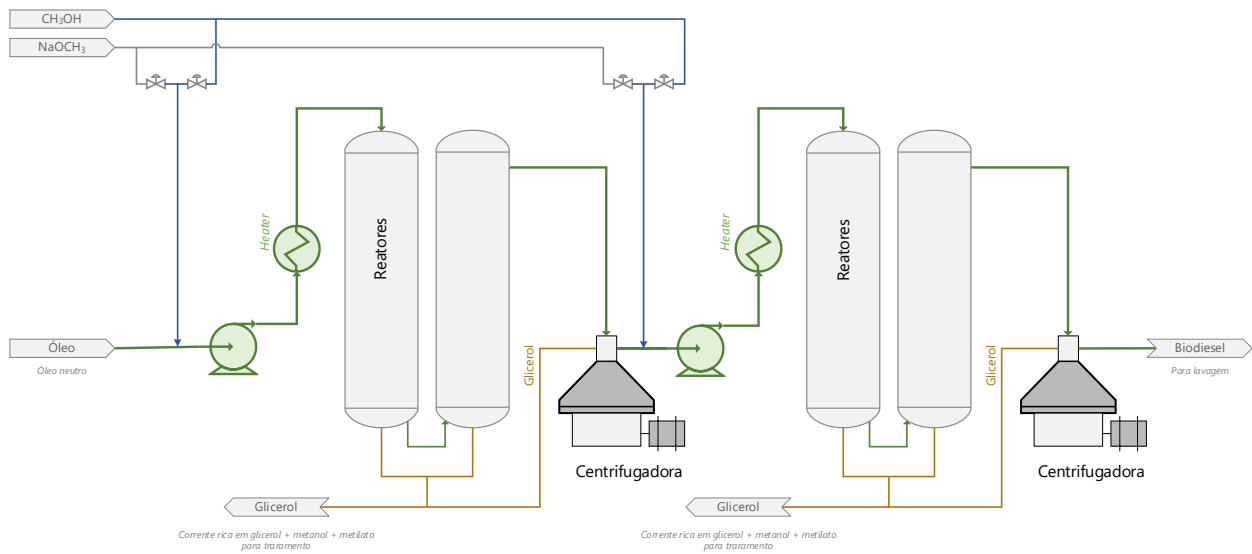


Figura 2-21 – Unidade de transesterificação com catálise homogênea alcalina - GEA Westfalia (Cortesia da Fábrica Biovegetal)



A Figura 2-22 apresenta outra tecnologia, patenteada pela *Lurgi AG*, com uma unidade que integra a reação de transesterificação, a separação de fases, a lavagem do biodiesel, a recuperação do metanol e o tratamento do glicérol.

A reação de transesterificação decorre em dois estágios sequenciais, com reatores do tipo tanque com agitação contínua (*CSTR - continuous stirred-tank reactor*), com separação de fases por decantação e segregação da fase pesada em cada estágio.

Note-se que na tecnologia da *Lurdi AG* apresentada na Figura 2-22, a água percorre um circuito fechado entre a coluna de lavagem do biodiesel, a coluna de recuperação do metanol e o evaporador.

A Figura 2-25 apresenta uma unidade de transesterificação com catálise homogênea alcalina, integrando a separação de fases, a lavagem do biodiesel, a recuperação do metanol e o tratamento do glicerol, do fabricante *Lurgi AG*, com uma filosofia semelhante ao esquema processual apresentado na Figura 2-22.

Figura 2-23 – Unidade de transesterificação com catálise homogênea alcalina, integrando a separação de fases, a lavagem do biodiesel, a recuperação do metanol e o tratamento do glicerol – *Lurgi AG*
(Cortesia da Fábrica Prio)



2.3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HOMOGÊNEA ÁCIDA

Na transesterificação com catálise homogênea ácida os triglicéridos reagem com um álcool de cadeia curta, normalmente o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador ácido, como por exemplo o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou o ácido clorídrico (HCl), formando biodiesel e glicerina [11].

Este processo é pouco utilizado em ambiente industrial. A reação é mais lenta e requer temperaturas mais elevadas do que as verificadas nos processos com catálise homogênea alcalina - acima dos 100°C [11].

Adicionalmente, a transesterificação com catálise homogênea ácida promove corrosões acentuadas, danificando os equipamentos, favorecendo a formação de óxidos metálicos. A utilização de um catalisador ácido requer sempre mais etapas de purificação e neutralização [74].

A transesterificação homogénea ácida é também extremamente sensível à água. A água dilui a concentração do catalisador e promove a decomposição dos triglicerídeos em diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos gordos livres (AGL), reduzindo o rendimento do processo [72].

Todavia, a transesterificação homogénea ácida tem a vantagem de ser insensível aos ácidos gordos livres, ou seja, tolera *feedstocks* com teores de AGL acima de 1,0 wt. % [72].

No que respeita ao álcool selecionado, Stamenkovic et al. [75] obtiveram melhores desempenhos utilizando o metanol (CH_3OH) face ao etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) nos processos de transesterificação homogénea ácida, sob as mesmas condições operativas.

Goff et al. [76] avaliaram a transesterificação homogénea ácida, com óleo de soja, utilizando como catalisadores os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl), fórmico (CH_2O_2), acético (CH_3COOH) e nítrico (HNO_3) em diferentes concentrações. Concluíram que os processos catalisados com o ácido sulfúrico eram os que apresentavam melhores desempenhos.

A Tabela 2-11 apresenta um resumo da revisão bibliográfica efetuada sobre processos de transesterificação com catálise homogénea ácida para produção de biodiesel, sendo que os resultados obtidos são consistentes com os aspetos referidos nos parágrafos anteriores.

Tabela 2-11 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação com catálise homogênea acida para produção de biodiesel

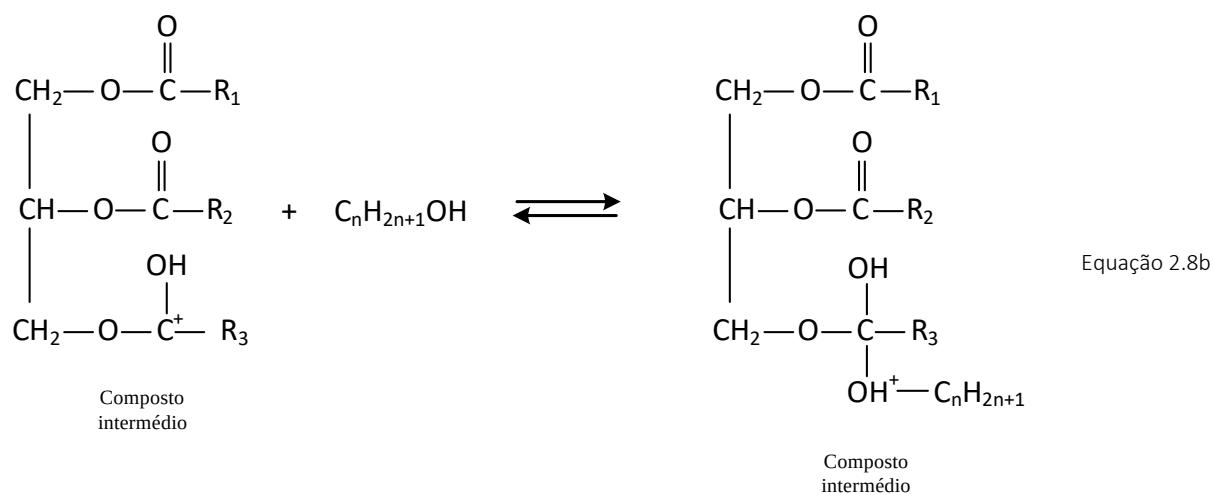
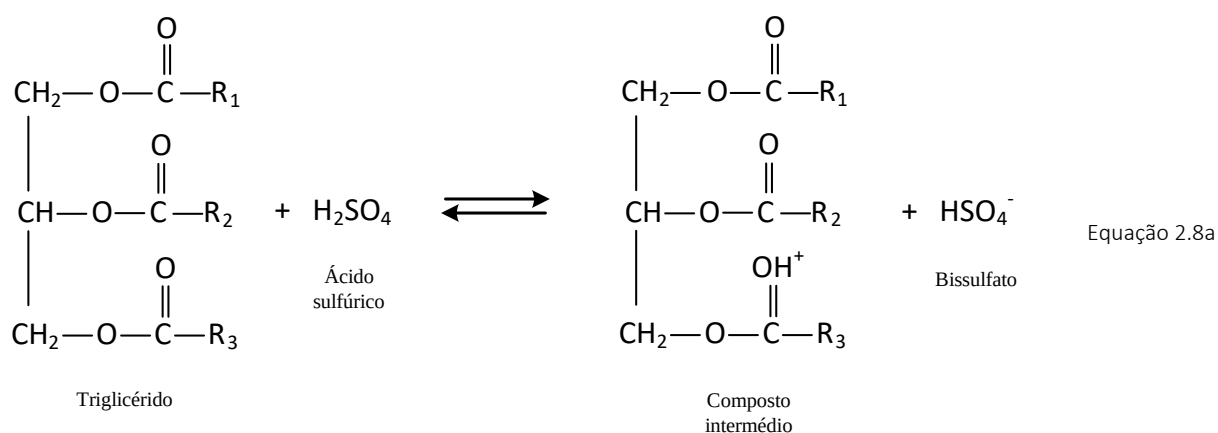
<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Álcool	Catalisador	Fração molar	Temperatura [°C]	Tempo de reação [horas]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de soja	Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,4 wt. %	3,6:1	---	40	Produção de 79,3%	[75]
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 wt. %	9:1	100	8	Produção de 99%	[76]
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de Metóxido de sódio (NaOCH ₃) 0,5 wt. %	6:1	65	69	Produção de 90%	[77]
Óleo de soja	Butanol (C ₄ H ₉ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 1 wt. %	30:1	117	5	Produção de 90%	[77]
Resíduo de sebo (gordura de frango)	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 1,25 wt. %	30:1	50	24	Produção de 99%	[78]
Óleo de girassol (50%) + óleo de soja (50%)	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 2,50 wt. %	6:1	60	2	Produção de 96,6%	[79]
Óleo de Mahua	Butanol (C ₄ H ₉ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 6,0 wt. %	6:1	120	5	Produção de 95,4%;	[80]
Óleo de Mahua	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 6,0 wt. %	6:1	70	5	Produção de 77%;	[80]
Óleo de Mahua	Etanol (C ₂ H ₆ O)	Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 6,0 wt. %	6:1	85	5	Produção de 86%;	[80]
Óleos de soja e óleo de rícino	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de sulfato de titânio (TiO ₂ /SO ₄) 1,5 wt. %	6:1	70	1	Produção máxima de 40%;	[81]
Óleo de canola	Metanol (CH ₃ OH)	Solução de cloreto de alumínio (AlCl ₃) 5 wt. % e solução de cloreto de zinco (ZnCl ₂) 5 wt. %, tendo o tetrahidrofurano (THF) como solvente	24:1	110	18	Produção de 98%, com AlCl ₃	[82]

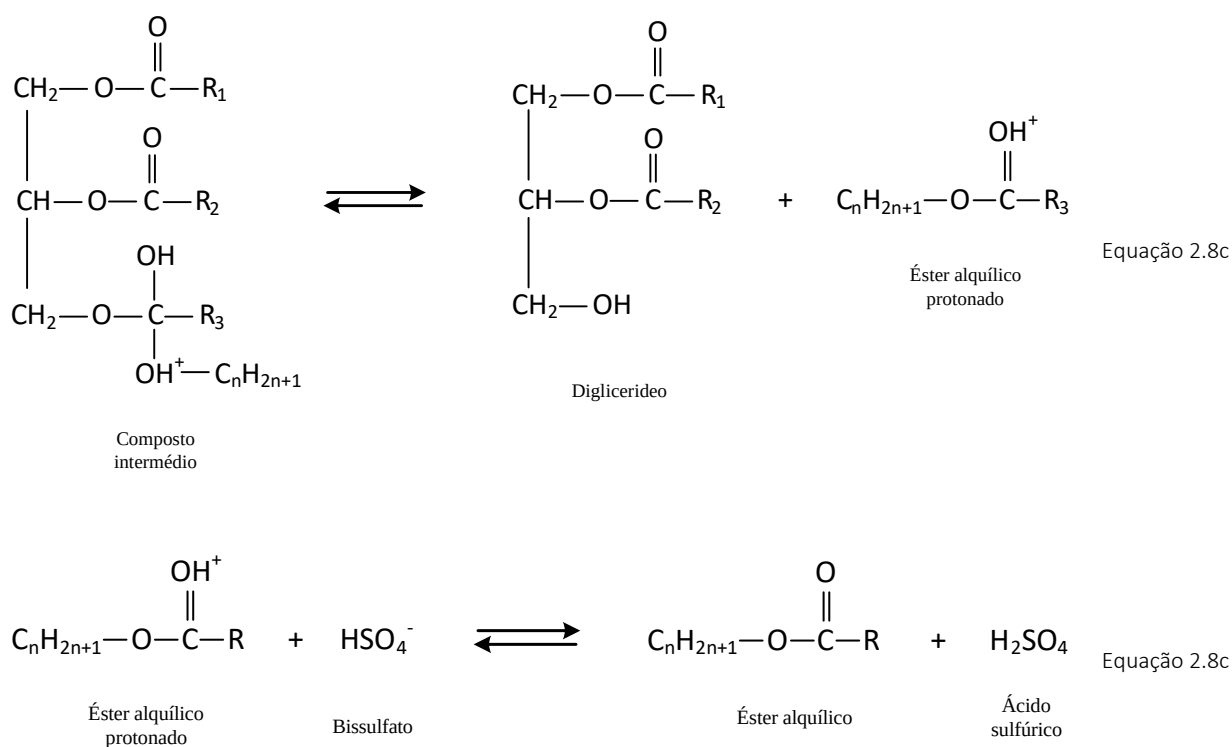
O mecanismo básico da transesterificação com catálise acida é apresentado por diversos autores [18] [83], de acordo com a descrição seguinte:

- O processo começa com a ionização do ácido sulfúrico (H₂SO₄), de onde resulta o par H⁺ e o bissulfato (HSO₄⁻). Um dos grupos carbonilo do triglicérido é protonado pelo ácido sulfúrico, formando um composto intermédio - equação 2.8a.
- O composto intermédio sofre um rearranjo estrutural formando um carbocatião e a interação nucleofílica entre o carbocatião e o centro ativo de álcool levam à formação de um intermediário tetraédrico – equação 2.8b.

- iii. Seguidamente o intermediário tetraédrico é quebrado formando um diglicerídeo e um éster alquílico protonado – equação 2.8c.
- iv. O bissulfato (HSO_4^-) recupera o catião H^+ , e forma-se uma molécula de éster alquílico (biodiesel) - equação 2.8d.

O mecanismo anterior é repetido com o diglicerídeo formado para produzir uma molécula de biodiesel e um monoglicerídeo e, posteriormente, com o monoglicerídeo para produzir glicerol e biodiesel.

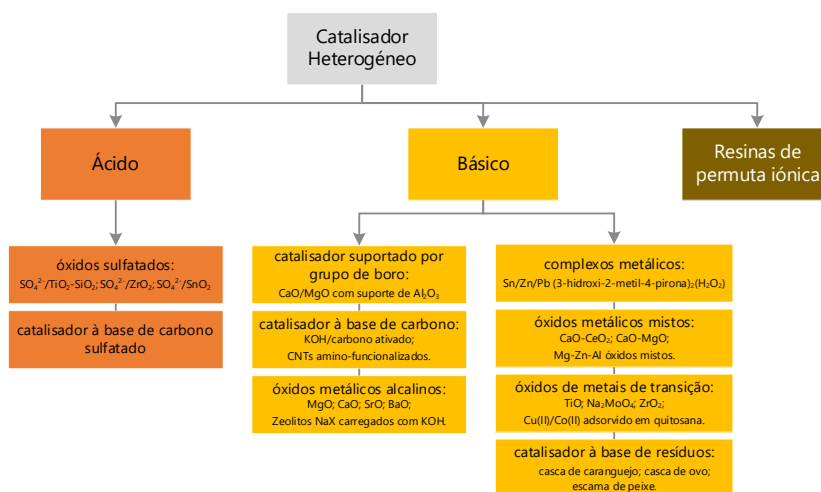




2.3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HETEROGÊNEA

Na transesterificação com catálise heterogênea os triglicéridos reagem com o álcool, formando biodiesel e glicerina, na presença de um catalisador heterogêneo, que pode ser ácido, básico ou bi-funcional, conforme se pode ver na Figura 2-24.

Figura 2-24 – Tipos de catalisador heterogêneo aplicáveis à reação de transesterificação, para produção de biodiesel [84]



Apesar de serem apresentadas na literatura científica diversas opções [84], os catalisadores heterogêneos aplicáveis na reação de transesterificação para a produção de biodiesel são normalmente os óxidos metálicos, como o óxido de cálcio (CaO), o óxido de magnésio (MgO) ou o dióxido de titânio (TiO₂), suportado numa superfície sólida [11].

De entre os referidos, o óxido de cálcio (CaO) é o catalisador mais utilizado, devido à sua forte atividade e maior durabilidade (vida útil) [85] [86].

Por comparação à transesterificação com catalise homogênea ácida, a transesterificação com catálise heterogênea é mais viável economicamente, na medida em que os catalisadores podem ser mais facilmente reciclados e reutilizados. Além disso, a transesterificação com catálise heterogênea pode ser conduzida em condições operacionais pouco exigentes - temperaturas, pressões e taxas de mistura moderadas [87].

Na transesterificação com catálise heterogênea, o tempo de reação é curto e não há lugar a reações secundárias indesejáveis como a saponificação e a hidrólise. Os tratamentos de lavagem com água destilada, após a reação de transesterificação, também não são necessários [87].

A desvantagem da transesterificação com catálise heterogênea é a necessidade de se adicionar um co-solvente para promover a transferência de massa na reação [88].

Zabeti et al. [89] analisaram diversos catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação, designadamente o óxido de cálcio (CaO), o óxido de magnésio (MgO), o óxido de zircônio (ZrO₂), o óxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO).

Estes autores concluíram que o óxido de cálcio (CaO) teria a maior força dos sítios básicos, que favorecem a reação, associado a um menor impacto ambiental devido à sua fraca solubilidade em metanol. Já o óxido de magnésio (MgO) apresentou a menor força dos sítios básicos e maior solubilidade em metanol entre os óxidos testados.

Todos os óxidos metálicos testados por Zabeti et al. [89] evidenciaram boas atividades catalíticas e boa estabilidade quando utilizados em esterificação e transesterificação simultaneamente. Todavia, são menos utilizados em ambiente industrial devido ao seu elevado custo e, também, devido à dificuldade em filtrar e recuperar as pequenas partículas do catalisador.

A Tabela 2-12 apresenta um resumo da revisão bibliográfica realizada aos processos de transesterificação com catálise heterogênea.

Tabela 2-12 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação com catálise heterogénea para produção de biodiesel

<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Álcool	Catalisador	Fração molar	Temperatura [°C]	Tempo de reação [min]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	Silicato de sódio (Na ₂ SiO ₃), 3,0 wt.% com agitador a 250 rpm	7,5:1	60	60	Produção de 95%	[90]
Óleo de palmiste	Metanol (CH ₃ OH)	Óxido misto cálcio+zínco (CaO/ZnO), 6 wt.%	30:1	60	180	Produção de 95%; Pode ser reutilizado até 3 vezes.	[91]
Óleo de girassol	Metanol (CH ₃ OH)	Óxido de cálcio (CaO), 3 wt.%	13:1	60	100	Produção de 90%	[92]
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	Óxido misto tungsténio+estanho (WO ₃ /SnO ₂), 5 wt.%	30:1	110	---	Produção de 80%; Pode ser reutilizado até 4 vezes.	[93]
Óleo de babaçu (Attalea speciosa)	Metanol (CH ₃ OH)	Óxido misto estanho+cálcio (CaO/ SnO ₂), 6 wt.%	10:1	60	---	Produção de 99,7%	[94]

Conforme referido a transesterificação com catálise heterogénea é menos frequente em ambiente industrial do que a transesterificação com catálise homogénea alcalina. Porém, tecnologias recentes como a RepCat® da BDI, BioEnergy International, GmbH, estão a alterar este paradigma, demonstrando o grande potencial da transesterificação com catálise heterogénea.

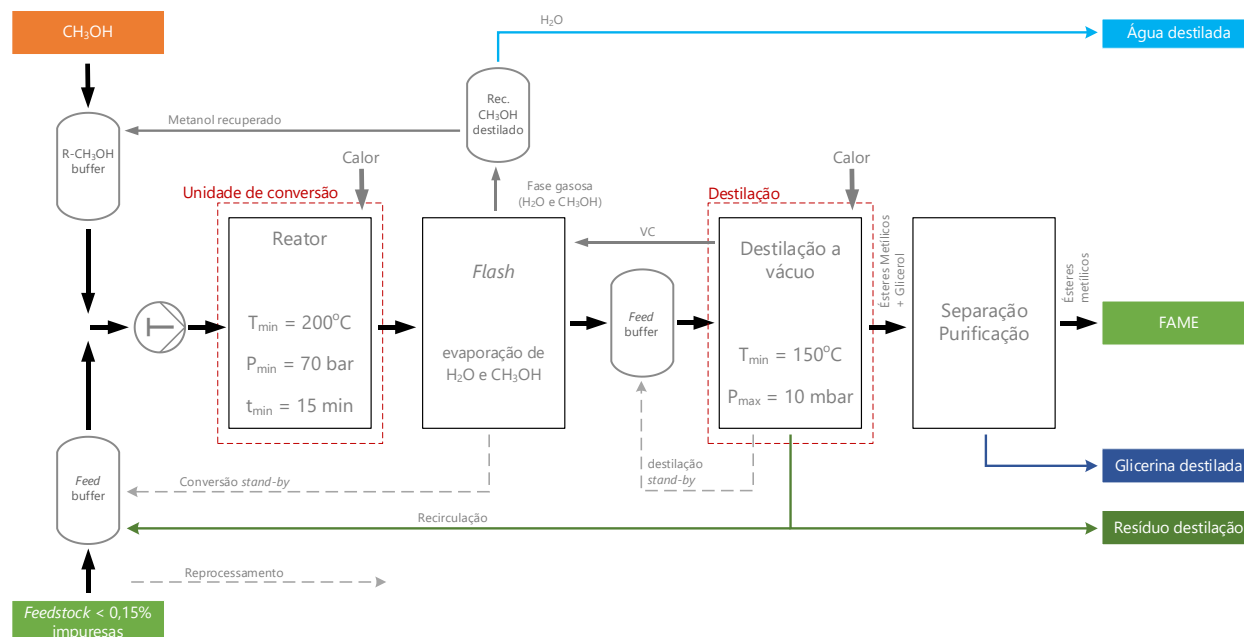
A designação RepCat® significa “*repeatable catalyst*”, enfatizando o facto de que o catalisador heterogéneo adotado pode ser re-utilizado indefinidamente [95] [96], ao contrário do que sucede com os catalisadores homogéneos dos processos convencionais.

Adicionalmente, a tecnologia RepCat® foi desenvolvida para converter triglicéridos e AGL em esteres metílicos, ou seja, os reatores com catálise heterogénea podem ser usados em esterificação e transesterificação simultaneamente [97]. Consequentemente, a BDI reclama que esta tecnologia permite processar qualquer *feedstock*, com concentrações de AGL até 99% [97].

A tecnologia foi patenteada em 2006, todavia, os primeiros comissionamentos de grandes instalações só ocorreram depois de 2020 [96]. Presentemente, estão em operação três grandes fabricas de biodiesel utilizando a tecnologia RepCat®.

O esquema processual de uma fábrica de produção de biodiesel utilizando a tecnologia RepCat® é apresentado na Figura 2-25 [97].

Figura 2-25 – Esquema processual de uma fábrica de produção de biodiesel utilizando a tecnologia RepCat® - BDI, BioEnergy International, GmbH [97]



A tecnologia RepCat® permite utilizar uma extensa gama de *feedstocks*, incluindo óleos de elevada acidez, todo o tipo de óleos alimentares usados, sebos, gordura diversas, incluindo as provenientes de sistemas de esgoto. O álcool utilizado é o metanol [97].

No *core* da fábrica encontra-se a unidade de conversão, um reator de um ou dois estágios, com catálise heterogênea utilizando um óxido metálico como catalisador – o óxido de magnésio (o MgO) – operando a temperaturas e pressões mínimas de 200°C e a 70 bar, respetivamente [96] [97].

O número de estágios resulta das especificações dos *feedstocks*, para concentrações de AGL até 15% implementa-se um único estágio, enquanto dois estágios permitem teores de AGL nas matérias-primas até 99% [96].

Após a unidade de conversão são evaporados os componentes voláteis - a água e o metanol -, recuperando e re-injetando o metanol e rejeitando a água.

Os produtos da reação de esterificação/transesterificação, isentos de água e metanol, são destilados a vácuo - a 10 mbar e 150°C - de forma a separar os esteres metílicos e o glicerol de impurezas que, dependendo das suas características, são reprocessadas ou rejeitadas [97].

Por fim, os esteres metílicos e o glicerol são separados, sendo que a glicerina produzida é de elevada qualidade e isenta de sais [95] [96].

A BDI, BioEnergy International, refere que esta tecnologia permite lidar com matéria-prima de qualidade diversa, sem grande necessidade de reajustar parâmetros operativos, sem processos de decantação demorados ou centrífugas com débito energético elevado, lavagem dos esteres metílicos com água, tendo tempos de reação curtos (15 minutos) [97].

Figura 2-26 – Fabrica de biodiesel da Cargill em Ghent, utilizando a tecnologia RepCat® da BDI, BioEnergy International, GmbH

(fonte: www.bdi-bioenergy.com/files/content/Newsroom/BDI-Summer23-BBD-Article.pdf)



2.3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

A transesterificação em condições supercríticas é um processo que inclui a produção de biodiesel a partir de triglicerídeos e álcool, a altas temperaturas e pressões (condições supercríticas), na ausência de catalisador.

É um processo insensível aos teores de ácidos gordos livres (AGL) e água nas matérias-primas, por não ocorrerem reações secundárias indesejáveis como a saponificação ou a hidrólise dos glicerídeos, pelo que não são necessárias parte das etapas de pré-tratamento [98] [99]. Para além de tolerar uma grande diversidade de matérias-primas, este processo apresenta um elevado rendimento - superior a 96% [100].

A desvantagem da transesterificação supercrítica são as condições de operação muito exigentes - as temperaturas e as pressões são extremamente elevadas, podendo chegar aos 350 °C e 20 MPa. Para além disso, requer uma elevada quantidade de álcool para completar a reação [101]. Assim, a transesterificação em condições supercríticas não é um processo comum em ambiente industrial devido aos seus altos custos de produção.

A Tabela 2-13 apresenta um resumo da revisão bibliográfica realizada aos processos de transesterificação em condições supercríticas.

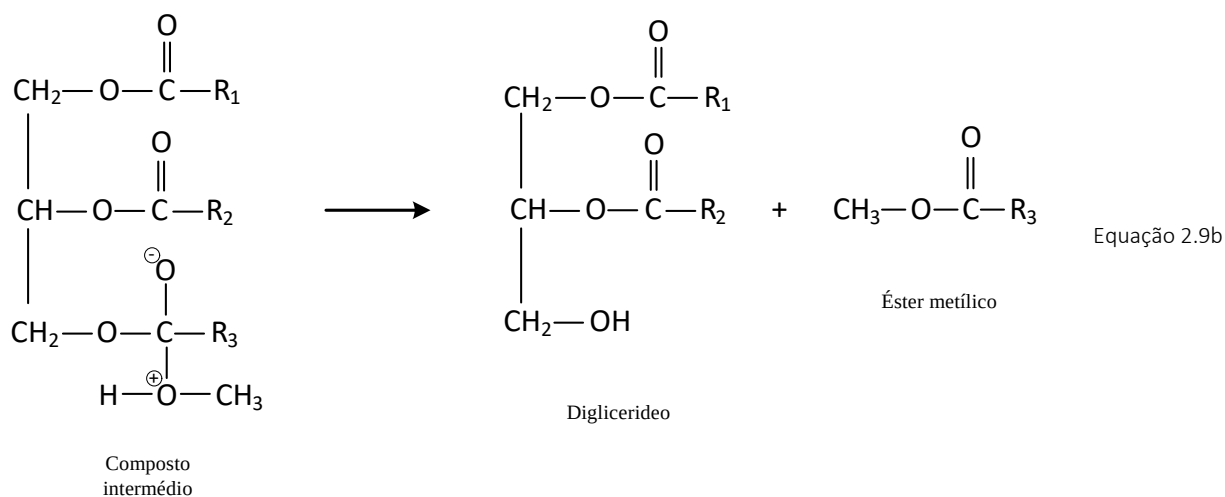
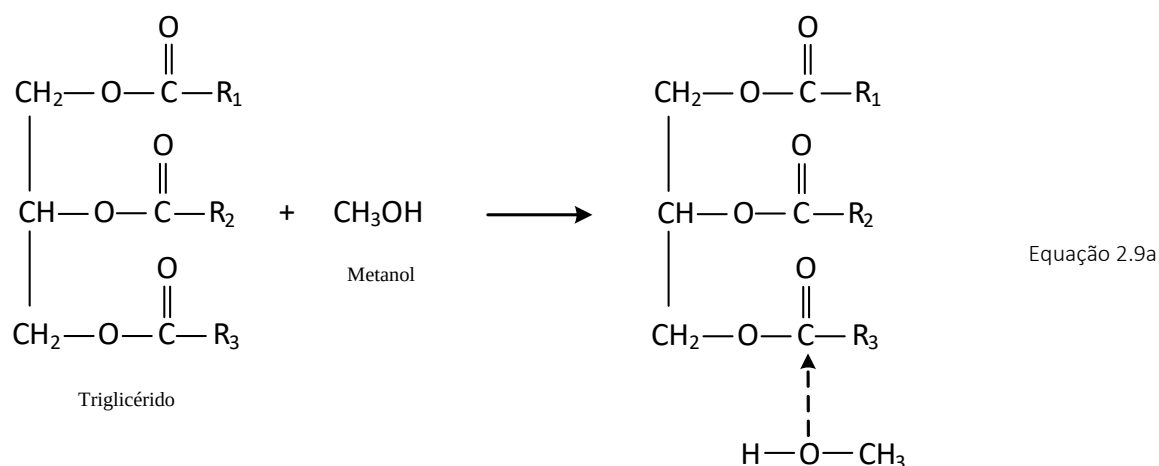
Tabela 2-13 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de transesterificação em condições supercríticas

<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Álcool	Fração molar	Temperatura [°C]	Tempo de reação [min]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de colza	Metanol (CH ₃ OH)	42:1	350	---	Produção de 95%	[102]
Óleo vegetal usado	Metanol (CH ₃ OH)	18:1	290	60	Produção de aprox. 96%; (A quantidade de glicerol foi inferior a 5 wt. %)	[103]
Óleo vegetal usado	Etanol (C ₂ H ₅ OH)	18:1	290	60	Produção de aprox. 96%; (A quantidade de glicerol foi inferior a 5 wt. %)	[103]
Óleo de colza	Metanol (CH ₃ OH)	40:1	350	10	Produção de 100%; Testaram um novo reator helicoidal a operar a 20 MPa.	[104]
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	42:1	260~350	20	Produção de 98%; Reator a operar a 32 MPa	[105]
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	24:1	160	20	Produção de 98%; Solução c/ óxido de cálcio (KOH) a 1 wt. % para atenuar às condições operativas (para subcrítico) Reator a operar a 10 MPa	[105]
Óleo de soja	Metanol (CH ₃ OH)	60:1	280	90	Produção de 97,83%; Reator a operar a 20 MPa; Solução c/ CO ₂ + ácido acético (CH ₃ COOH), para baixar a temperatura da reação, aumentar a solubilidade das gorduras no meio reacional e reduzir o teor de glicerol; (A quantidade de glicerol foi inferior a 2 wt. %)	[106]

O mecanismo básico da transesterificação em condições supercríticas é apresentado por diversos autores [18] [107], e corresponde à seguinte descrição:

- i. O metanol interage com o carbono carbonilo do triglicérido, levando à formação de um composto intermedio tetraédrico – equação 2.9a
- ii. O composto intermédio é quebrado formando um diglicerídeo e um éster metílico.

O mecanismo anterior é repetido com o diglicerídeo formado para produzir uma molécula de biodiesel e um monoglicerídeo e, posteriormente, com o monoglicerídeo para produzir glicerol e biodiesel.



2.3.5 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISE ENZIMÁTICA

A transesterificação enzimática é a produção de biodiesel a partir de triglicerídeos e ácidos gordos livres (AGL) na presença de enzimas lípases como catalisador. Este processo converte simultaneamente triglicéridos e ácidos gordos livres em biodiesel [106] [108], sem a formação de glicerina.

A transesterificação enzimática é caracterizada por baixas temperaturas operacionais (35-45°C), insensibilidade à presença de AGL ou água nas matérias-primas, ausência de reações secundárias indesejáveis como a saponificação ou a hidrólise dos glicerídeos, ausência de subprodutos (glicerina) e elevado rendimento, podendo o catalisador ser reutilizado [86] [109]. Trata-se por isso de um processo limpo e ecologicamente sustentável.

As desvantagens da transesterificação enzimática são o elevado custo do catalisador, a taxa de reação lenta, a menor atividade e a sensibilidade do catalisador à presença do álcool - pois o metanol desativa o catalisador penalizando o rendimento do processo [65] [110].

Pelas razões apontadas a transesterificação enzimática afigura-se como um processo promissor, que tem merecido a atenção da comunidade científica, porém, as desvantagens referidas prevalecem e a tecnologia ainda não foi testada em ambiente industrial.

2.3.6 RECUPERAÇÃO DO METANOL

A reação de transesterificação decorre com excesso de metanol por forma a promover a reação direta. Tal significa que nos produtos da reação ocorrerão sempre teores elevados de metanol, que devem ser recuperados e re-alimentados ao processo.

O metanol é o componente mais volátil no ambiente reacional da esterificação e da transesterificação, pelo que deverão haver evaporações nos reatores, separadores, tanques intermédios, etc. Estas evaporações podem acontecer tanto nas correntes de biodiesel bruto como no glicerol por tratar.

Numa fábrica de biodiesel, os componentes mais voláteis que evaporem nos equipamentos processuais - a água e o metanol - devem ser recuperados e reencaminhados para uma unidade de retificação de metanol.

A unidade de retificação do metanol é composta tipicamente por coluna(s) de destilação à pressão atmosférica, a operar a uma temperatura média de 65°C, de onde o metanol sai pelo topo (destilado) e a água pela base da coluna (resíduo).

A Figura 2-27 apresenta o esquema processual de uma unidade de retificação do metanol, incluindo a bombagem, pré-aquecimento e destilação. A Figura 2-28 apresenta duas colunas de destilação de uma unidade de retificação de metanol.

Figura 2-27 – Esquema processual de uma unidade de retificação de metanol

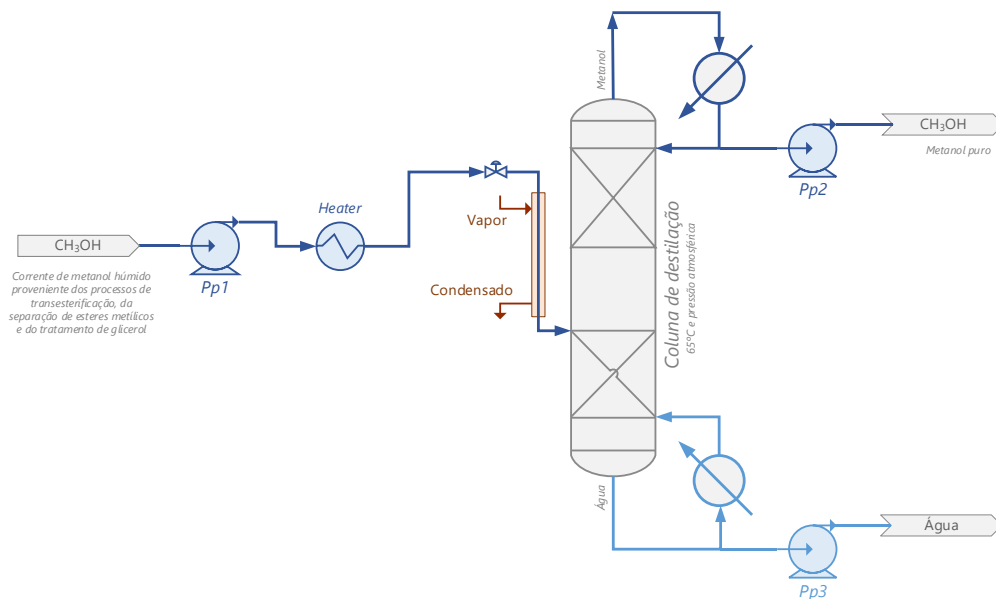


Figura 2-28 – Colunas de destilação de uma unidade de retificação de metanol
(Cortesia da Fábrica Torrejana)



2.3.7 TRATAMENTO/PURIFICAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol é o subproduto da reação de transesterificação, estando presente em todos os métodos de produção, à exceção da transesterificação com catálise enzimática.

O valor de mercado do glicerol depende bastante do seu grau de pureza, pelo que o tratamento/purificação do glicerol tem diversas finalidades, designadamente: (i) a recuperação do metanol, (ii) a recuperação de ácidos gordos livres (AGL) que possam ser convertidos em biodiesel via esterificação ácida e, por fim, (iii) a própria valorização do glicerol.

A Figura 2-29 apresenta um esquema processual de uma unidade de tratamento de glicerol. A corrente de glicerol bruto que alimenta esta unidade é proveniente da separação da fase pesada da reação de transesterificação e é composta maioritariamente por glicerina, contendo também metanol, água proveniente da lavagem dos esteres metílicos (biodiesel bruto), catalisador da reação e vestígios de sabões.

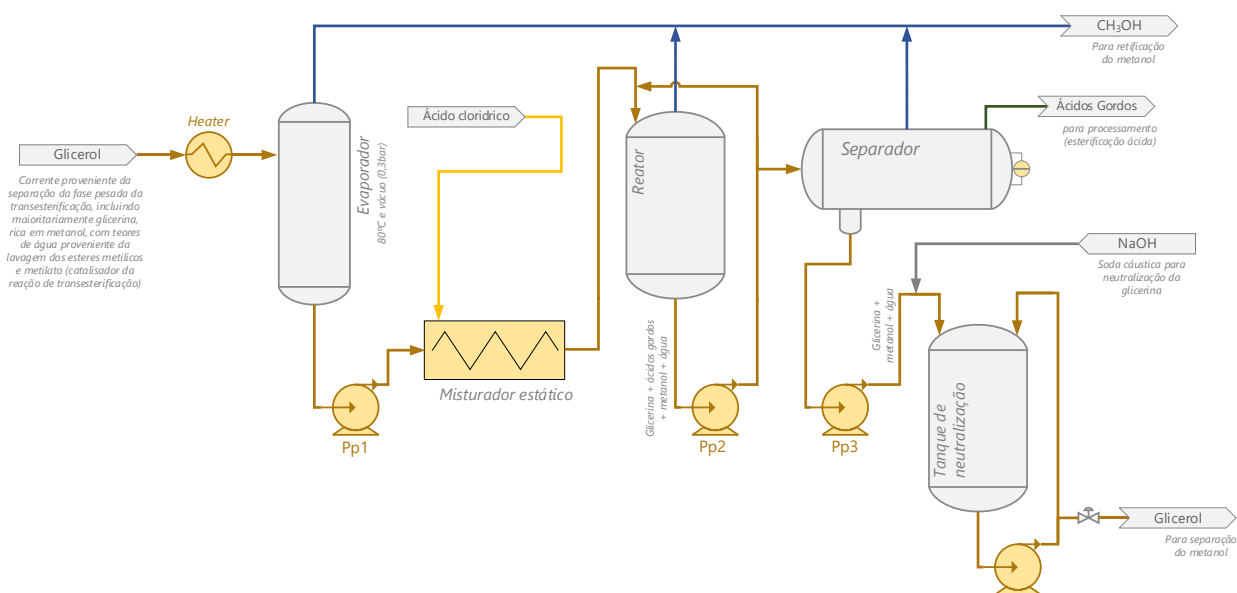
Esta corrente é aquecida e segue para um evaporador, que opera a 80°C e 0,3 bar, com o intuito de remover os componentes mais voláteis da mistura – essencialmente o metanol. A corrente que sai pela base do evaporador é bombeada em *Pp1* e vai a um misturador estático, onde é injetado ácido clorídrico (HCl) com a intenção de promover a reação inversa de alguns vestígios de sabões formados na transesterificação para AGL, no reator a jusante.

A corrente que sai do misturador estático alimenta um reator onde ocorre a reversão dos sabões para AGL. Uma parte do efluente que sai pela base do reator, com uma mistura composta por glicerol, água, ácidos gordos e metanol, segue para um separador. O restante é retroalimentado ao reator com o intuito de controlar o tempo de reação. Os voláteis que se evaporem no reator seguem para a unidade de retificação do metanol.

Por sua vez no separador é feita a decantação da mistura, de onde resulta: uma fase pesada, com uma mistura de glicerol, água e metanol que segue para um tanque de neutralização, uma fase ligeira composta maioritariamente por AGL que segue para processamento (esterificação) e uma fase gasosa que segue para a unidade de retificação do metanol.

A fase pesada (glicerol + água + metanol) é neutralizada com soda caustica (NaOH), e o efluente do tanque de neutralização segue para a unidade destilação.

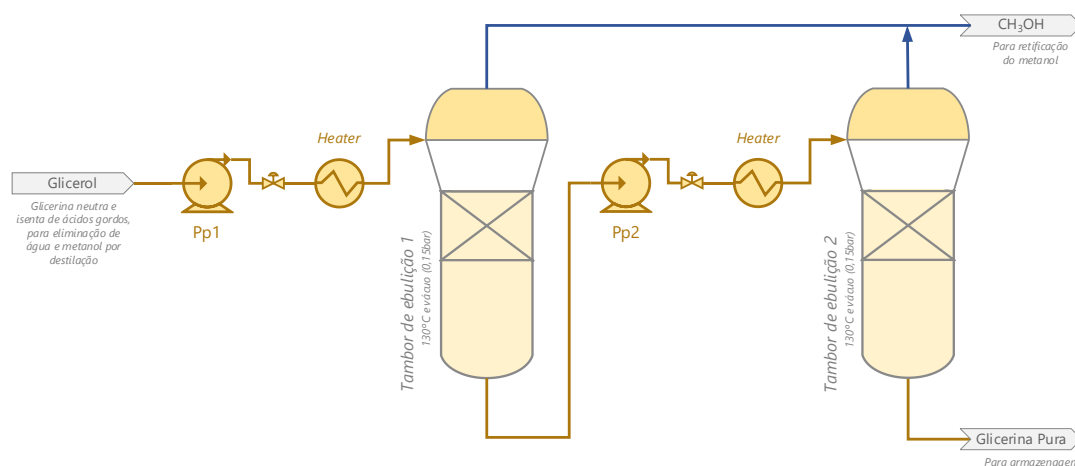
Figura 2-29 – Esquema processual de uma unidade de tratamento de glicerol



A Figura 2-30 apresenta a unidade de destilação do glicerol, que recebe a mistura glicerol + água + metanol proveniente do tanque de neutralização. A destilação é feita em duas etapas, em tambores de destilação que operam a 130°C e 0,15 bar.

As correntes que entram nos tambores de destilação são pré-aquecidas, sendo que o metanol + água saem nos destilados e seguem para a unidade de retificação do metanol, enquanto a glicerina pura sai pela base é enviada para os tanques de armazenagem.

Figura 2-30 – Esquema processual de unidade de destilação do glicerol



A Figura 2-31 apresenta uma unidade de destilação do glicerol.

Figura 2-31 – Unidade de destilação do glicerol
(Cortesia da Fábrica Torrejana)



2.4 ACONDICIONAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS, PRODUTOS INTERMÉDIOS E PRODUTOS FINAIS

As fábricas de produção de biodiesel devem ter reservatórios que lhes permitam armazenar os seguintes produtos:

- As matérias-primas das reações de esterificação/transesterificação, designadamente as fontes de triglicéridos e ácidos gordos livres - óleos, gorduras, etc -, os álcoois de cadeia curta utilizados – o metanol e/ou o etanol – e os catalisadores.
- Os *blends* de óleos, sempre que (i) por limitações de processo seja necessário misturar lotes de óleos alimentares virgens com óleos usados ou (ii) quando as propriedades dos produtos finais limitem o uso de lotes de óleos mais insaturados (em particular as ‘propriedades de inverno’ impostas pela EN 14214).
- Os produtos intermédios, como os que resultam dos processos de pré-tratamento (os óleos tratados), da transesterificação e separação de fases (o biodiesel bruto e a glicerina por tratar), entre outros.
- Os produtos finais, designadamente o biodiesel e a glicerina.

A Figura 2-32 apresenta imagens de tanques de armazenamento de fábricas de biodiesel.

Figura 2-32 – Tanques de armazenamento
(Cortesia da Fábrica Biovegetal e da Fábrica Prio)



2.5 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

O biodiesel obtido via esterificação/transesterificação deve estar em conformidade com o estabelecido em normas de referência, em particular a Norma EN 14214, para ser introduzido no mercado.

A Norma EN 14214 estabelece os limites para um conjunto de propriedades - listados na Tabela 2-14 e seguintes -, e cujo cumprimento é mandatório para os estados que adotam essa norma, como sucede nos países da UE e em Portugal.

Tabela 2-14 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, extraído [18]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Teor em Ésteres	%(m/m)	96,5	-	EN 14103	O teor de ésteres depende das matérias-primas e das condições reacionais do processo. Para matérias-primas de baixa qualidade torna-se necessário integrar uma etapa de destilação, por forma a reduzir a matéria insaponificável e aumentar o teor em ésteres alquílicos. [60]
Densidade, a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185	Massa ÷ volume. A densidade impacta na eficiência da atomização na câmara de combustão do motor. [16] [60]
Viscosidade, a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104	Mede a resistência ao escoamento do biodiesel. A viscosidade é afetada pelas condições reacionais, pelo tempo de reação da transesterificação e pelos processos de purificação. Esta propriedade impacta no sistema de injeção dos motores automóveis [16] [60].
Ponto de Inflamabilidade	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679	Mede inflamabilidade do biodiesel e é uma importante propriedade no que respeita à segurança do manuseamento e acondicionamento dos combustíveis. Quanto mais elevado for o valor deste parâmetro, mais seguro se torna o manuseamento, transporte e armazenamento do biodiesel, isto é, menor é o risco de incêndio. A presença de metanol remanescente no biodiesel é um aspeto que afeta o ponto de inflamabilidade [16] [60]

Tabela 2-15 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado (cont.), extraído [18]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Teor em Enxofre	mg/kg	-	10	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032	O biodiesel apresenta um baixo teor em enxofre quando comparado com o diesel convencional. Menos enxofre significa menor desgaste nos motores de combustão interna e um menor impacto ambiental e na saúde pública [60]
Número de Cetano	---	51	---	EN 15195	O número de cetano mede o desempenho da ignição por compressão do biodiesel, sob condições reacionais normalizadas. A um número de cetano elevado associa-se uma rápida ignição do motor, combustão suave e diminuição das emissões de partículas nos gases escape [16] [60] [111]
Teor em Cinzas Sulfatadas	%(m/m)	-	0,02	EN ISO 3987	O teor em cinzas sulfatadas é a concentração de sabões metálicos solúveis e contaminantes inorgânicos - como por exemplo resíduos de catalisador -, presentes numa amostra de biodiesel após carbonização (processo de combustão) e posterior tratamento com ácido sulfúrico [60] [18]
Teor em Água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937	O teor de água pode ser reduzido através de uma destilação sob vácuo (<i>dewatering</i>). Durante o armazenamento do biodiesel, tendo em conta a sua capacidade higroscópica, é possível que este absorva água. A presença de água no biodiesel conduz à corrosão do motor [28] [60].
Contaminação Total	mg/kg	-	24	EN 12662	A contaminação total é a parcela de material insolúvel retido após filtragem de uma amostra de biodiesel, sob condições normalizadas [60]
Corrosividade banda de cobre (3 horas a 50°C)	rating	Classe 1		EN ISO 2160	Caracteriza a capacidade de corrosão do biodiesel face ao cobre, zinco e bronze que constituem partes do motor e dos tanques de armazenamento [18].
CFPP	°C	0 (15/04-30/09) -10 (01/10-15/11) -20 (16/11-28/02) -10 (01/03-14/04)		EN 116	O CFPP (<i>Cold Filter Plugging Point</i>) é a temperatura mínima a que é possível filtrar 20 mililitros de combustível durante 60 segundos, sob condições de arrefecimento rápido e um vácuo de 2 kPa. A especificação deste parâmetro varia consoante o clima do país ou região onde o combustível é utilizado [112]

Tabela 2-16 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado (cont.), extraído [18]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Cloud Point	°C	-	-	ISO 3015	O <i>Cloud Point</i> (ou Ponto de Turvação) define a temperatura à qual a amostra se torna turva devido à solidificação dos ácidos gordos saturados, que conduzem à formação de cristais [18].
Pour Point	°C	-	-	ASTM D97 ISO 3016	O <i>Pour Point</i> (ou Ponto de Fluidez) define a temperatura mais baixa à qual o combustível ainda consegue fluir [18].
Estabilidade oxidativa	Horas	8	-	EN 14112	O biodiesel é propenso à degradação oxidativa. Através do número e posição das cadeias olefinicas insaturadas é possível determinar o grau de oxidação. Esta degradação deve-se à exposição à luz e elevadas temperaturas e à presença de metais e peróxidos. Os compostos polimerizados que resultam da oxidação levam a um aumento da viscosidade do combustível e afetam o seu desempenho [113]
Índice de Acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104	O índice de acidez mede a quantidade de AGL presentes numa amostra fresca. Determina-se através da titulação com KOH (Hidróxido de Potássio), e é expresso pela quantidade (em mg) de KOH necessário para neutralizar um grama de biodiesel. De referir que se a amostra contiver acidez mineral esta também é determinada. O índice de acidez é influenciado pelas condições processuais. O aumento deste parâmetro, devido à formação de compostos orgânicos ácidos, conduz ao aumento da corrosão nos equipamentos [37] [60] [113].
Índice de Iodo	g iodo/100g	-	120	EN 14111 EN 16300	O índice de iodo define o grau de insaturação do biodiesel, expresso em gramas de iodo que reagem por cada 100 gramas de uma amostra de biodiesel. O índice de iodo avalia a estabilidade oxidativa e a ocorrência de reações de polimerização no biodiesel [36]. [60] [112].
Teor em Metanol	%(m/m)	-	0,20	EN 14110	O metanol utilizado como reagente nas reações de transesterificação pode contaminar os ésteres produzidos e causar corrosão no motor [114].

Tabela 2-17 - Norma EN 14214:2012+A1:2014/AC, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado (cont.), extraído [18]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Teor em Monoglicéridos	%(m/m)	-	0,70	EN 14105	A transesterificação acontece com reações sequenciais, tendo como matéria-prima inicial os triglicéridos que se vão decompondo em diglicéridos e por fim em monoglicéridos. O teor destes compostos no biodiesel depende da eficiência processual. Se o valor estabelecido na Norma EN14214 for ultrapassado existe a possibilidade de formação de depósitos no sistema de injeção automóvel [60].
Teor em Diglicéridos			0,20		
Teor em Triglicéridos			0,20		
Glicerol Livre	%(m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106	A presença de glicerol livre depende da eficiência dos processos de separação e lavagem do biodiesel. Num tanque ou num depósito de combustível de um automóvel, o glicerol dissocia-se do biodiesel, deposita-se nos fundos, em conjunto com outros contaminantes (água, sabões, entre outros). A presença desses depósitos danifica os sistemas de injeção dos automóveis [18] [60].
Glicerol Total	%(m/m)	-	0,25	EN 14105	O Glicerol Total corresponde ao Glicerol Livre, acrescido do glicerol presente nos glicéridos. Tal como o glicerol livre, depende da eficiência dos processos de separação e lavagem do biodiesel [18] [60].
Metais dos Grupo I (Na+K) e Grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538	Este parâmetro correlaciona-se estritamente com o teor em cinzas sulfatadas. No que diz respeito aos metais do grupo I, têm proveniência nos resíduos do catalisador e podem conduzir à formação de cinzas no interior do motor. Relativamente aos metais do grupo II, têm origem nos processos de lavagem com água conduzindo à formação de sabões [18].
Teor em Fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107	Teor em Fósforo depende da matéria-prima utilizada no processo, isto é, dos fosfolípidos (presentes nos óleos vegetais e gorduras animais) e dos sais inorgânicos (presentes nos óleos alimentares usados). A longo prazo, o elevado teor em fósforo é nocivo para o sistema catalítico de emissão de gases de escape [60].

São também controlados os parâmetros apresentados na tabela seguinte:

Tabela 2-18 - Norma EN 14214:2012, outras propriedades, extraído [18]

Propriedades	Observações
Resíduo de Carbono, em % (m/m)	Este parâmetro mede a quantidade de matéria rica em carbono recolhida após combustão de uma amostra de combustível. Estes resíduos correlacionam-se com a quantidade de AGL, glicéridos, sabões, polímeros, ácidos gordos insaturados, catalisador e impurezas inorgânicas no biodiesel, o que contribui para a possível obstrução de injetores e da câmara de combustão através da formação de depósitos [18]. Na norma EN 14214:2008 encontrava-se definido um limite máximo para o resíduo de carbono (em 10% de resíduo destilado) de 0,30 % (m/m), adotando o método de análise estabelecido na norma EN ISO 10370.
Éster metílico de ácido linolénico, em % (m/m)	O éster metílico de ácido linolénico é muito insaturado (três ligações duplas carbono-carbono) e por isso é muito instável na constituição do éster metílico que origina. Pode causar a corrosão e rutura de elastómeros [115]. Na norma EN 14214:2008 encontrava-se definido um limite máximo para o éster metílico de ácido linolénico, de 12 % (m/m), adotando o método de análise estabelecido na norma EN 14103.
Ésteres metílicos polinsaturados (≥ 4 duplas ligações carbono-carbono), em % (m/m)	Evitar instabilidade das ligações duplas carbono-carbono [115]. Na norma EN 14214:2008 encontrava-se definido um limite máximo de 1% (m/m).
Resíduo de cobre	O resíduo de cobre pode ser correlacionado com o índice de acidez e caracteriza a capacidade de corrosão do biodiesel face ao cobre, zinco e bronze que constituem partes do motor e dos tanques de armazenamento [18].
Lubrificidade	A lubrificidade mede a aptidão de um lubrificante para reduzir o atrito entre superfícies. As propriedades lubrificantes do biodiesel são, aproximadamente, 66% melhores que as do diesel convencional [18]. Deve ser aferida mediante o método de análise da norma EN ISO 12156-1. No gasóleo fóssil (tendo em conta a norma EN 590) o limite máximo é de 460 µm.

2.6 MERCADO DO BIODIESEL

Ao longo deste capítulo foram abordados os tipos de matérias-primas, as tecnologias e os processos industriais para a produção de biodiesel via esterificação/transesterificação (ou biodiesel convencional, por simplificação²⁴).

Refira-se ainda que, no ponto 2.1.3, já foram abordados aspetos caracterizadores do mercado do biodiesel convencional na Europa e em Portugal, com uma descrição do aparelho produtor e das matérias-primas adotadas. Todavia, importa monetizar essa produção, se possível com discriminação por tipo de matéria-prima.

Existem referenciais de preço disponíveis para o mercado do biodiesel convencional, entre os quais os publicados pela *Argus Media* no *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*. Os índices publicados referem-se a preços de mercado os quais tem aderência aos custos das matérias-primas, aos custos de produção e, sobretudo, a aspetos de contexto como o dos mercados das *commodities* de substituição, a evolução das obrigações que impendem sobre os operadores em matéria de legislação e regulamentação, a evolução da atividade económica, as pressões geopolíticas, etc.

Importa por isso fechar esta análise sobre o biodiesel convencional com uma caracterização do mercado, neste caso o mercado europeu. Porém, importa também apresentar *benchmarks* de outros mercados, em particular os mercados asiático e sul americano, onde se localizam os principais fornecedores externos de biodiesel à UE-28 (a China, a Argentina, a Indonésia e a Malásia, como referido em 2.1.3).

A caracterização incidirá sobre o período entre 2018 e 2022 e detalhou os seguintes aspetos:

- Os preços *spot* e a prazo para o biodiesel convencional, apresentado nas publicações da *Argus Media* para o FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*) e os OME (*Oil Methyl Esters*), os últimos desagregados em função da matéria-prima utilizada designadamente os óleos de colza, palma ou soja e ainda os óleos alimentares usados, sebos e os avançados (cuja matéria-primas estão listadas na parte A, do Anexo IX da RED II).
- A valorização das matérias primas utilizadas, designadamente a colza, soja, palma e os OAU.
- A valorização da glicerina.

²⁴ Os *benchmarks* e publicações do mercado de biocombustíveis, como o *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, referem o biodiesel obtido via esterificação/transesterificação como biodiesel convencional, por oposição aos HVO, independentemente das matérias-primas adotadas.

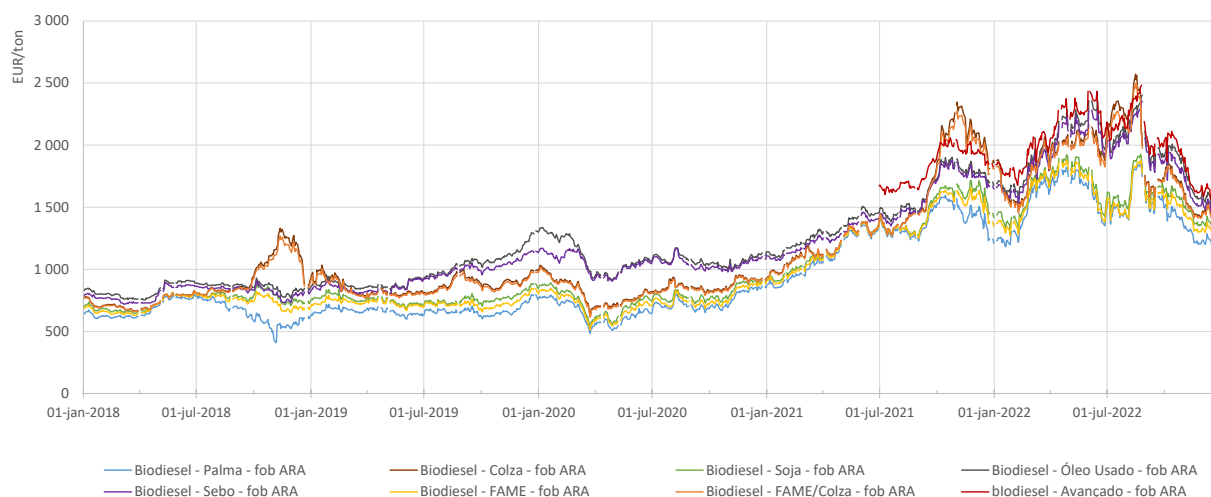
2.6.1 BIODIESEL CONVENCIONAL

Conforme se referiu, a análise do mercado do biodiesel convencional incidiu sobre o mercado *spot* e o mercado a prazo, no referencial fob ARA (*free on board, Amsterdam, Rotterdam, Antwerp*)²⁵ e sobre os mercados asiático, sul americano e norte americano, com especial enfoque para os principais fornecedores de biodiesel exógenos à UE-28 (a China, a Argentina, a Indonésia e a Malásia).

2.6.1.1 MERCADO SPOT

A Figura 2-33 apresenta a evolução das cotações do biodiesel convencional no mercado *spot*, entre 2018 a 2022, a preços fob ARA.

Figura 2-33 - Evolução das cotações do biodiesel convencional e avançado, entre 2018 a 2022, a preços fob ARA



Fonte: Argus Media

O biodiesel convencional com a cotação mais baixa ao longo do período analisado é o que se obtém da transesterificação do óleo de palma²⁶. O biodiesel obtido a partir dos óleos de soja²⁷ e de colza²⁸ segue a mesma tendência que a observada para o biodiesel derivado do óleo de palma, porém, transacionando a preços superiores. Este dado justifica-se essencialmente pela diferença de preço das matérias primas, o que no caso dos óleos de palma e de colza se poderá constatar no ponto 2.6.2 do presente capítulo.

²⁵ O referencial *fob ARA* considera que a entrega física das transações ocorre em entreposto fiscal, em Antuérpia, Roterdão ou Amsterdão, conforme o próprio índice identifica, ou, ainda, em Dordrecht, Flushing ou Gent.

²⁶ Biodiesel Palm OME RED ARA range barge fob

²⁷ Biodiesel Soya OME RED ARA range barge fob

²⁸ Biodiesel Rapeseed OME RED ARA range barge fob

Em sentido oposto, o biodiesel transacionado a preços mais elevados é o que resulta da valorização de resíduos, designadamente o obtido a partir de óleos alimentares usados²⁹, sebos³⁰ e os avançados³¹, todos eles elegíveis para a emissão de títulos de dupla contagem.

É também notório que, de outubro de 2021 a outubro de 2022, a cotação do biodiesel de óleo de colza disparou face ao de óleo de palma e de soja chegando a ser transacionado acima do biodiesel produzido a partir de matérias residuais.

A Figura 2-33 apresenta também a evolução do *FAME 0°C CFPP*³², ou simplesmente FAME, e do *FAME -10 °C CFPP*³³.

Todas as cotações apresentadas na Figura 2-33 referem-se a biodiesel com certificação RED, ou seja, cumprindo os critérios de sustentabilidade das diretivas europeias relativas à promoção da utilização de energia de fontes renováveis³⁴, devidamente acompanhado de certificados de conformidade.

No que respeita à evolução dos preços, são notórios os impactos da pandemia de Covid-19, com os preços a caírem desde janeiro até abril de 2020, fruto da forte retração da procura de combustíveis derivados do petróleo e, conseqüentemente, de combustíveis de matriz biológica para incorporação nos de origem fóssil. A partir de abril de 2020 notou-se uma retoma lenta e gradual dos preços do biodiesel, ainda assim para valores muito aquém dos do início do ano. Desde 2020 até agosto de 2022, notou-se um aumento continuado dos preços do biodiesel, também ele muito impactado pela guerra na Ucrânia - cujo início é perceptível na Figura 2-33. Este ciclo inverteu-se a partir de setembro de 2022, com uma diminuição dos preços do biodiesel para valores sensivelmente semelhantes aos que se verificavam no início do ano, antes do início da guerra na Ucrânia.

²⁹ Biodiesel UCOME (used cooking oil) RED ARA range barge fob

³⁰ Biodiesel tallow OME RED ARA range barge fob

³¹ Advanced Biodiesel OME RED ARA range barge fob

³² Biodiesel FAME 0C CFPP RED ARA range barge fob

Cold Filter Plugging Point (CPFF) é a temperatura mais baixa, expressa em graus Celsius (°C), na qual um determinado volume de combustível passa por um dispositivo de filtração padronizado num tempo determinado quando arrefecido em determinadas condições. Este teste fornece uma estimativa para a temperatura mais baixa a que um combustível funciona sem problemas, sendo um parâmetro importante para países de clima frio.

³³ Biodiesel FAME -10C CFPP RED ARA range barge fob: este biodiesel é um *blend* com 90% de biodiesel de óleo de colza ed 10% de FAME 0C CFPP

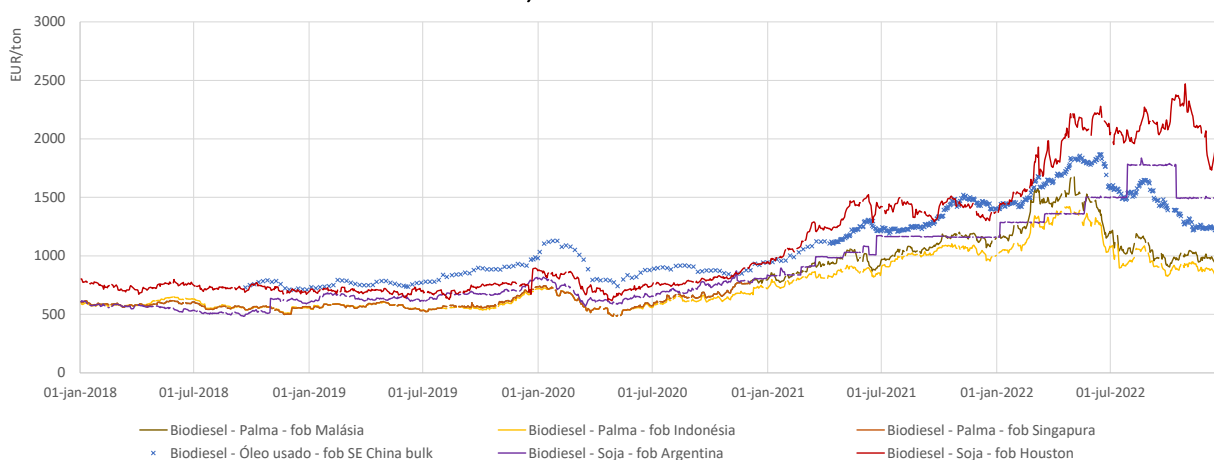
³⁴ Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento e do Conselho, de 23 de abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, nas redações dadas pela Diretiva (UE) 2015/1513, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 9 de setembro de 2015.

Diretiva (UE) 2018/2001, o Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018, relativa à promoção da utilização de energia de fontes renováveis.

Nota-se ainda um comportamento atípico no último trimestre de 2018, relacionado com a publicação da diretiva RED II, na qual se estabeleceram orientações a medio prazo diferentes para o biodiesel derivado do óleo de palma e para os obtidos a partir de outras culturas alimentares e/ou culturas essencialmente energéticas. Este tema será revisitado de forma mais detalhada no ponto 2.6.2.

A Figura 2-34 apresenta a evolução de cotações do biodiesel convencional no mercado *spot*, entre 2018 a 2022, proveniente da Ásia (Malásia, Indonésia, Singapura e China), América do Sul (Argentina) e América do Norte (EUA).

Figura 2-34 – Evolução das cotações do biodiesel convencional, entre 2018 a 2022, de proveniência asiática, sul e norte americana



Fonte: Argus media

A Figura 2-34 permite verificar a tendência já referida de preços inferiores para o biodiesel derivado do óleo de palma por comparação ao obtido a partir do óleo de Soja. O biodiesel obtido a partir de óleos alimentares usados foi valorizado acima dos restantes até ao início de 2020. Nos últimos dois anos – de 2020 a 2022 – o biodiesel de soja transacionado em Houston passou a ser o mais valorizado deste cabaz.

A Figura 2-35 apresenta a evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo de palma, entre 2018 a 2022, proveniente da Ásia e no referencial fob ARA.

Figura 2-35 – Evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo de palma, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA e proveniência asiática



Fonte: Argus media

A Figura 2-35 permite constatar preços mais baixos para o biodiesel derivado do óleo de palma no mercado asiático (praça de Singapura), por comparação ao europeu. Os índices do mercado asiático, na Malásia³⁵ e Indonésia³⁶, encontram-se bastante acoplados, tendo todos certificação RED.

A Indonésia e a Malásia são dois dos maiores fornecedores de biodiesel para a UE-28, com os mercados europeu e asiático a apresentarem uma evolução semelhante.

A Figura 2-36 apresenta a evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo de soja, entre 2018 a 2022, proveniente dos EUA, da Argentina e no referencial fob ARA.

Figura 2-36 – Evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo de soja, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA e proveniências norte e sul americanas



Fonte: Argus media

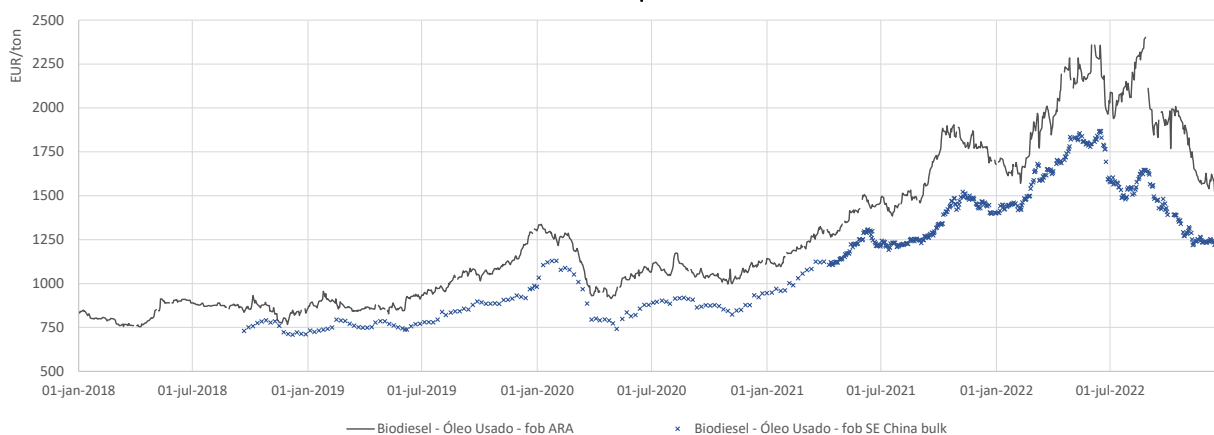
³⁵ Biodiesel Palm OME RED Malaysia fob

³⁶ Biodiesel Palm OME RED Indonesia fob

A Figura 2-36 permite constatar preços mais baixos para o biodiesel derivado do óleo de soja na Argentina³⁷, por comparação à Europa e à América do Norte³⁸, sendo de assinalar que a Argentina é também um dos maiores fornecedores de biodiesel a UE-28. As cotações fob ARA, fob Argentina e fob Houston tiveram evoluções aproximadamente semelhantes, sobretudo a partir do início de 2019.

A Figura 2-37 apresenta a evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo alimentar usado, entre 2018 a 2022, proveniente da China e no referencial fob ARA.

Figura 2-37 – Evolução das cotações do biodiesel derivado do óleo alimentar usado, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA e proveniente da China



Fonte: Argus media

A Figura 2-37 permite constatar preços mais baixos para o biodiesel derivado do óleo alimentar usado proveniente da China³⁹, por comparação ao europeu, sendo de assinalar que o biodiesel fob SE China bulk tem certificação RED. A cotação biodiesel derivado do óleo alimentar usado no referencial fob ARA replica a evolução do transacionado fob SE China bulk, sendo que a China é outro dos grandes fornecedores de biodiesel a UE-28.

Em todas as comparações há um aspeto que importa relevar, o facto de os preços do biodiesel serem mais elevados no referencial fob ARA, o que reflete a política comunitária em matéria de fontes renováveis, com metas crescentes e vinculativas de incorporação de biocombustíveis nos transportes. Este aspeto já havia sido referido, sendo revelador da influência do contexto regulatório no comportamento do mercado. O acoplamento da evolução nos mercados Europeu, Asiático, norte e sul-americano também é de assinalar.

³⁷ Biodiesel SME Argentina waterborne fob upriver

³⁸ Biodiesel B100 SME fob Houston rail/barge

³⁹ Biodiesel UCOME (used cooking oil) RED bulk southeast China fob

2.6.1.2 MERCADO A PRAZO

Para além da negociação *spot*, a *Argus Media* também apresenta cotações diárias para as negociações a prazo, designadamente *swaps* (para o biodiesel derivado do óleo de colza e para o FAME) e futuros com entrega física (para biodiesel derivado de óleo de palma, de óleo de soja e para o *blend* FAME/colza), ambos com prazos mensais e trimestrais.

As cotações diárias para o mercado a prazo são publicadas no *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, sendo apresentadas seguidamente na Figura 2-38, Figura 2-39, Figura 2-40, Figura 2-41 e Figura 2-42.

Figura 2-38 – Evolução das cotações do biodiesel derivado de óleo de colza nos mercados *spot*, *swaps* a um mês e *swaps* a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

Figura 2-39 – Evolução das cotações do FAME nos mercados *spot*, *swaps* a um mês e *swaps* a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

Figura 2-40 – Evolução das cotações do biodiesel derivado de óleo de palma nos mercados *spot*, futuros a um mês e futuros a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

Figura 2-41 – Evolução das cotações do biodiesel derivado de óleo de soja nos mercados *spot*, futuros a um mês e futuros a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

Figura 2-42 – Evolução das cotações do biodiesel FAME/colza nos mercados *spot*, futuros a um mês e futuros a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

A evolução dos índices no mercado a prazo, em todos os tipos de biodiesel transacionado, é mais estável do que o verificado no mercado *spot*, tornando-se mais evidente para prazos trimestrais do que mensais, conforme seria de esperar.

As cotações do biodiesel derivado do óleo de colza no último trimestre de 2018 e no primeiro trimestre de 2019 são ilustrativos da estabilidade do mercado prazo por comparação ao mercado *spot*. Também para o biodiesel de óleo de palma e de óleo de soja se constatou o mesmo efeito no ano de 2018.

Durante o ano de 2020, estes instrumentos financeiros tiveram um impacto menos expressivo nos períodos de forte retração de preços (entre meados de fevereiro e final de abril), dando cobertura limitada aos vendedores nessa fase. Porém, quando os preços do biodiesel voltaram a subir, a partir de início de maio, estes instrumentos deram rentabilidade aos compradores suavizando o aumento de preços do mercado *spot*.

Em todas os tipos de biodiesel, a partir de meados de 2021, os períodos de alta de preço nos mercados *spot*, foram fortemente amortecidos nos mercados a prazo, sobretudo nos prazos trimestrais. Este efeito foi particularmente notório nos primeiros seis meses da guerra na Ucrânia – entre fevereiro e setembro de 2022 –, nos quais o preço do biodiesel registou os valores mais altos do período análise.

2.6.2 MATÉRIAS-PRIMAS

No ponto 2.6.1 apresentaram-se as evoluções das cotações do biodiesel convencional, designadamente os que utilizaram como matérias primas os óleos vegetais virgens, as gorduras animais, os óleos alimentares usados, os sebos e as matérias avançadas listadas na parte A, do Anexo IX da RED II.

As evoluções dos preços do biodiesel são impactadas por constrangimentos do lado da procura, como por exemplo a retração do consumo de combustíveis nos transportes resultante da pandemia de Covid-19, e também pela própria evolução dos preços das matérias-primas. A guerra na Ucrânia teve um impacto muito elevado nos preços dos cereais e produtos derivados, como alguns óleos vegetais.

Adicionalmente, importa notar que os últimos três anos foram marcados por taxas de inflação acentuadas, sobretudo nos anos de 2022 e 2023. Este fator deve ser levado em linha de conta na análise do ano de 2022, o qual integra o período analisado, ainda que os preços de fim de ano estejam próximos dos de início do ano.

No presente subcapítulo apresentam-se análises individualizadas para o óleo de palma, óleo de colza e óleos alimentares usados, nas quais se procura evidenciar a forte dependência dos preços do biodiesel face às matérias primas adotadas na sua produção. Refira-se ainda que estas matérias-primas respondem por

mais de 70% da produção de biodiesel na UE-28, para o período entre 2018 e 2022, de acordo com os dados da Tabela 2-7.

2.6.2.1 ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma utilizado como matéria-prima na produção de biocombustíveis provém maioritariamente da Ásia⁴⁰ [116]. O *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, publica preços para o óleo de palma proveniente da Malásia e da Indonésia, bem como para o efluente das respetivas fábricas de óleo de palma.

Os índices publicados para o óleo de palma incluem cotações diárias no mercado *spot* e cotações diárias no mercado a prazo (*swap* a 1 mês), ambas no referencial fob Malásia/Indonésia, e cotações diárias e *swaps* a três meses, fob Bursa Malásia. São ainda publicadas cotações diárias, de mercado à vista, para efluentes das fábricas de óleo de palma, no referencial fob Malásia/Indonésia. Refira-se ainda que os efluentes das fábricas de óleo de palma são elegíveis para emissão de títulos de biocombustíveis de dupla contagem.

A Figura 2-43 apresenta a evolução das cotações dos óleos de palma e efluentes das fábricas de óleo de palma, para os anos de 2018 a 2022, no mercado asiático (Malásia/Indonésia). Apresentam também as cotações do biodiesel de óleo de palma, com certificação RED, no referencial fob ARA, de onde se constata a relação entre o custo do biodiesel e o custo da matéria-prima.

Figura 2-43 – Evolução das cotações de biodiesel de palma, óleos de palma, oleínas de palma e efluentes das fábricas de óleo de palma, entre 2018 e 2022, no referencial fob ARA e no mercado asiático



Fonte: Argus media

⁴⁰ A Indonésia é o maior produtor mundial de óleo de palma, seguida pela Malásia - ambos os países respondem por 84% da produção mundial de palma. O terceiro maior produtor é a Tailândia, com cerca de 3%. Recentemente, houve um aumento na produção de óleo de palma na América do Sul via Colômbia, Equador e Guatemala. (fonte: <https://www.greenpalm.org/about-palm-oil/where-is-palm-oil-grown-2>)

O biodiesel proveniente de óleo de palma, para além dos constrangimentos do lado da procura e custo das matérias primas, sofreu também pressão aquando da publicação da diretiva europeia RED II⁴¹, em dezembro de 2018.

Com efeito, esta diretiva considerou o cultivo de palma como de alto risco na mudança indireta do uso da terra, prevendo a eliminação gradual do óleo de palma como matéria-prima para biocombustíveis até 2030. Os mercados sentiram os efeitos da publicação da RED II, notando-se um comportamento atípico no último trimestre de 2018.

Os diferenciais entre as matérias-primas e o biodiesel de óleo de palma aumentaram acentuadamente a partir de meados de 2021, com uma aproximação nos primeiros meses de guerra na Ucrânia, para voltarem a aumentar em meados de 2022 para valores recorde. Esse efeito pode explicar-se com as restrições ao uso de óleo de palma para a produção de biodiesel, estabelecidas na REDII, e parcialmente com o efeito da inflação em 2022.

2.6.2.2 ÓLEO DE COLZA

Os países da UE-28, no seu conjunto, são o segundo maior produtor mundial de colza⁴² e o primeiro em óleo de colza⁴³ [116]. O *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, publica preços para o óleo de colza proveniente da Holanda (fod *Dutch Mill*), designadamente cotações diárias no mercado *spot* e *swaps* a três meses.

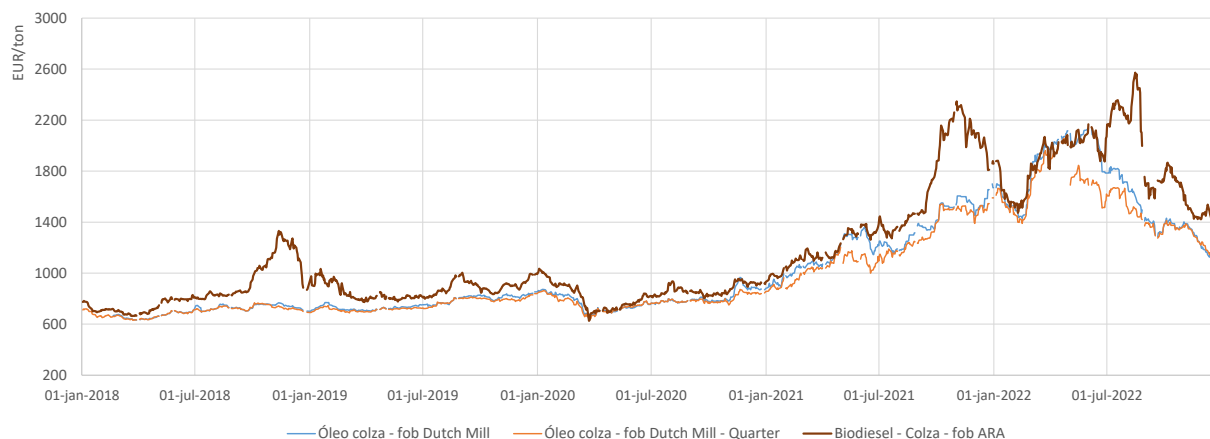
A Figura 2-44 apresenta a evolução das cotações dos óleos de colza, para os anos de 2018 a 2022, no referencial holandês (*Dutch Mill*). A Figura 2-44 apresenta igualmente as cotações do biodiesel de óleo de colza, com certificação RED, no referencial fob ARA, permitindo constatar a relação entre o custo do biodiesel e o custo da matéria-prima.

⁴¹ Diretiva (UE) 2018/2001, o Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018, relativa à promoção da utilização de energia de fontes renováveis.

⁴² O Canadá é o líder mundial no cultivo de colza, com 28% da produção mundial; os países da UE produzem um pouco menos (cerca de 25%); a China segue em terceiro lugar (com aproximadamente 19%). (fonte: <https://latifundist.com/en/rating/top-10-proizvoditelej-rapsa-v-2019-godu>)

⁴³ A EU-28 produz 10 311 (x1000MT) de óleo de colza, contra 6 981 (x1000MT) da China e 4 275 (x1000MT) do Canadá. (fonte: <https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=rapeseed-oil&graph=production>)

Figura 2-44 – Evolução das cotações de biodiesel de colza e óleos de colza, entre 2018 e 2022, no referencial fob ARA e Dutch Mill



O que se referiu para o biodiesel proveniente de óleo de palma aplica-se igualmente para o biodiesel derivado do óleo de colza, no que respeita aos constrangimentos do lado da procura e custo das matérias primas.

Conforme aqui referido, no último trimestre de 2018, as cotações do biodiesel de óleo de colza registaram preços anormalmente elevados. A má reputação do óleo de palma, plasmada na redação da diretiva RED II, teve um efeito positivo na cotação do biodiesel derivado de óleo de colza.

Neste caso a diretiva considerou o cultivo de colza como de risco baixo na mudança indireta do uso da terra. Ainda que a RED II tivesse revisto em baixa a meta de incorporação de biocombustíveis produzidos a partir de culturas alimentares ou culturas para fins essencialmente energéticos, procurando racionalizar o uso de terrenos agrícolas e travar a desflorestação, a expectativa em 2018 e atual para a cultura de colza mantém-se otimista. Tendo em conta o exposto, no último trimestre de 2018, o mercado reagiu em alta à publicação da RED II para o biodiesel derivado de óleo de colza, como se constata na Figura 2-44.

Nota-se uma vez mais que os diferenciais entre as matérias-primas e o biodiesel de óleo de colza sofreram aumentos elevados no último trimestre de 2021. Estes diferenciais reduziram bastante nos primeiros meses da guerra na Ucrânia – entre fevereiro e junho de 2022 –, aumentando novamente para valores elevados no final do ano. Este efeito pode explicar-se parcialmente com o efeito da inflação em 2022.

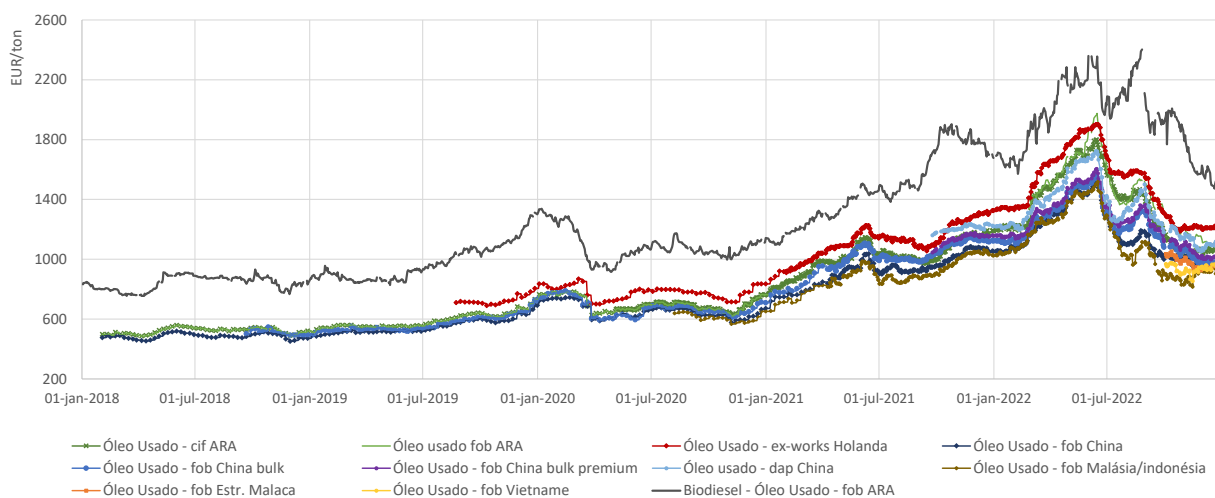
2.6.2.3 ÓLEOS ALIMENTARES USADOS

Os maiores consumidores de óleos vegetais para fins alimentares são a China, os estados da UE-28 no seu conjunto e a Índia⁴⁴ [116].

O *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, publica cotações que permitem um *benchmark* entre os preços do óleo alimentar usado (OAU) na China (fob SE China e fob SE China bulk), na Malásia/Indonésia (fob Malásia/Indonésia), o recolhido na Holanda (*ex-works* Holanda) e o importado no referencial ARA (cif ARA) sem origem discriminada.

A Figura 2-45 apresenta a evolução das cotações dos OAU referidos no parágrafo anterior, no período entre 2018 a 2022. Da mesma forma apresentam-se as cotações do biodiesel produzido a partir de OAU, no referencial fob ARA, permitindo novamente constatar a relação entre o custo do biodiesel e o custo da matéria-prima.

Figura 2-45 – Evolução das cotações do biodiesel obtido de óleo alimentar usado e óleos alimentares usados, entre 2018 e 2022, no referencial fob ARA e no mercado asiático



Fonte: Argus media

A análise da Figura 2-45 permite constatar uma correlação entre as cotações dos OAU nos mercados asiáticos e europeu, sendo de assinalar que o custo de importação no referencial cif ARA é inferior ao de recolha na Holanda (*ex-works* Holanda). A cotação do biodiesel produzido a partir de OAU, no referencial fob ARA, segue a evolução do custo da matéria prima.

⁴⁴ https://www.researchgate.net/figure/Graph-showing-country-wise-world-vegetable-oil-consumption-10_fig2_313865607

Os diferenciais entre matérias-primas e o biodiesel derivado do OAU são mais estáveis do que os verificados nos mercados de biodiesel de óleos de palma e de colza. Todavia, notam-se as mesmas tendências, ainda que menos pronunciadas.

2.6.3 GLICERINA

O *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, publica ainda as cotações para a glicerina, um subproduto da produção convencional de biodiesel (transesterificação). A glicerina deve ter um teor mínimo de 80% em glicerol e é transacionada no referencial *fob SE Ásia*.

A Figura 2-46 apresenta a evolução das cotações da glicerina, entre 2018 e 2022, no referencial fob SE Ásia.

Figura 2-46 – Evolução das cotações da glicerina, entre 2018 e 2022, no mercado asiático



Fonte: Argus media

Um dado interessante a apontar nas cotações da glicerina em 2020 é o facto de os preços terem sido altos no período em que o biodiesel cotou em baixa. Com efeito, os baixos preços do biodiesel refletiram a quebra da procura de gasóleo rodoviário, afetado pelas medidas de confinamento implementadas em 2020 para combate à pandemia de Covid-19. Essa quebra de procura motivou um reajustamento da produção de biodiesel convencional com impactos diretos na oferta de glicerina, cuja procura, por sua vez, não estava em baixa, antes pelo contrário.

A glicerina de baixa pureza proveniente da produção de biodiesel é uma matéria prima para indústria cosmética e farmacêutica, cuja atividade cresceu acentuadamente em 2020. Com efeito, a glicerina é usada em pequenas proporções na fabricação de produtos para desinfetar as mãos. A Organização Mundial de Saúde (OMS), por exemplo, publicou uma formulação para desinfecção de mãos à base de etanol contendo 1,45% de glicerol para hidratar e proteger a pele dos profissionais de saúde contra dermatites [116].

Presentemente, os principais operadores mundiais no setor da glicerina são companhias sediadas na Ásia⁴⁵ (nomeadamente em Singapura e na Malásia) e, no final do ano 2020, foram publicados diversos relatórios⁴⁶ nos quais se apontaram perspetivas muito otimistas para esta atividade [116]. Com efeito, o período entre março de 2021 e agosto de 2022 foi excecionalmente bom para o mercado de glicerina, com valores máximos em torno dos 400% dos preços de início de 2021.

No capítulo 5, na apresentação de conclusões, este tema será revisitado de uma forma mais ampla, através de análises comparadas das evoluções dos mercados dos biocombustíveis, incluindo o biodiesel convencional, os HVO e o bioetanol, e analisando os sobrecustos face aos combustíveis fósseis.

⁴⁵ <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/12/01/2137111/0/en/Glycerine-Market-to-Reach-USD-2-405-5-Million-by-2027-Rising-Demand-for-Biodiesel-Because-of-Industrialization-to-Boost-Growth-Says-Fortune-Business-Insights.html>

⁴⁶ <https://www.marketwatch.com/press-release/pharmaceutical-glycerine-market-2021-covid-19-impact-on-top-countries-data-industry-growth-analysis-segmentation-size-share-trend-future-demand-and-leading-players-updates-by-forecast-2020-12-11>

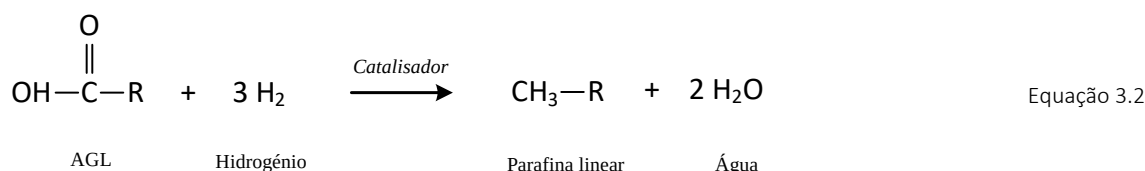
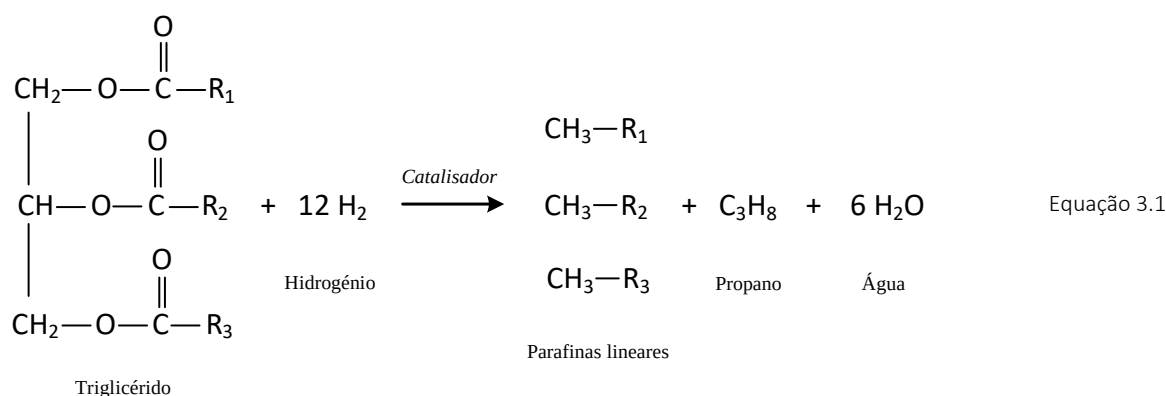
3 PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA HIDROTRATAMENTO

A produção de biocombustíveis via hidrotratamento permite a obtenção de combustíveis renováveis substitutos do gásóleo fóssil, principalmente, mas também do propano, do jet-fuel e até das gasolinas.

As siglas HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*) ou HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*) referem-se a biocombustíveis substitutos do gásóleo fóssil. No ano de 2022 já representavam a nível europeu (EU-28) mais de 20% dos biocombustíveis incorporados no gásóleo rodoviário (ver Tabela 2-7).

A síntese de biocombustíveis via hidrotratamento tem como reagentes um bio-óleo, ou outra fonte de gorduras, com um elevado teor em triglicéridos e/ou ácidos gordos livres (AGL), e hidrogénio, de onde resultam parafinas lineares saturadas, semelhantes às que se encontram no gásóleo fóssil, propano e, dependendo da reação, moléculas de água, dióxido de carbono e/ou monóxido de carbono.

As equações 3.1 e 3.2 apresentam as reações de hidroxigenação num triglicérido e num AGL, respetivamente, ambos com as cadeias orgânicas saturadas. As outras vias possíveis, designadamente as reações de hidrotratamento + decarbonilação e as de hidrotratamento + descarboxilação serão apresentadas posteriormente ao longo deste capítulo (ver subcapítulo 3.3)



As reações ocorrem na presença de um catalisador bi-funcional heterogêneo⁴⁷ a temperaturas e pressões elevadas⁴⁸.

À semelhança do que sucede com o biodiesel produzido via esterificação/transesterificação, os bio-óleos poderão ser edíveis – como por exemplo os óleos de soja, de palma, de girassol, de amendoim, etc. -, ou não edíveis – como o óleo de colza e o óleo alimentar usado. As gorduras animais e o sebo também podem ser adotados na síntese dos HVO/HEFA.

A produção de biocombustíveis via hidrotratamento pode ocorrer em bio-refinarias dedicadas ou em refinarias convencionais, sendo neste caso os bio-oleos coprocessados com petróleo bruto e derivados.

Os biocombustíveis obtidos via hidrotratamento têm propriedades idênticas às dos combustíveis derivados do petróleo, sendo indiferenciáveis quimicamente. Todavia, existem alguns aspetos que os diferenciam, como por exemplo o serem isentos de hidrocarbonetos aromáticos e terem baixo teor de enxofre. Os HVO, por exemplo, apesar de terem propriedades semelhantes ao gasóleo fóssil tem menor densidade, maior conteúdo energético e possuem elevados índices de cetano. Por estas razões, não existe um limite à incorporação de HVO no diesel fóssil, como sucede com o biodiesel obtido via esterificação/transesterificação.

Nos próximos subcapítulos será também apresentada uma caracterização das tecnologias de produção de biocombustíveis via hidrotratamento, a qual irá detalhar os seguintes aspetos:

- As matérias-primas aplicáveis, incluindo a classificação;
- Os processos de pré-tratamento das matérias-primas;
- Os métodos de produção adotados, incluindo os que ocorrem nas bio-refinarias dedicadas e o coprocessamento em refinarias convencionais;
- Descrição de equipamentos processuais;
- As propriedades dos HVO.

Será ainda apresentada uma breve revisão dos mercados de HVO e SAF (*Sustainable Aviation Fuel*), obtidos via hidrotratamento, por forma a se chegar à valorização destas *commodities*.

⁴⁷ Os catalisadores mais utilizados em hidrotratamento são os de sulfeto de níquel-molibdénio (Ni-Mo) ou de cobalto-molibdénio (Co-Mo) suportados em alumina, juntamente com os de metais nobres livres de enxofre, como platina (Pt) e paládio (Pd) suportados em zeólitos.

⁴⁸ O hidrotratamento catalítico ocorre a altas temperaturas - de 300 graus a 400°C - e pressões entre 3 e 20 MPa.

3.1 AS MATÉRIAS-PRIMAS

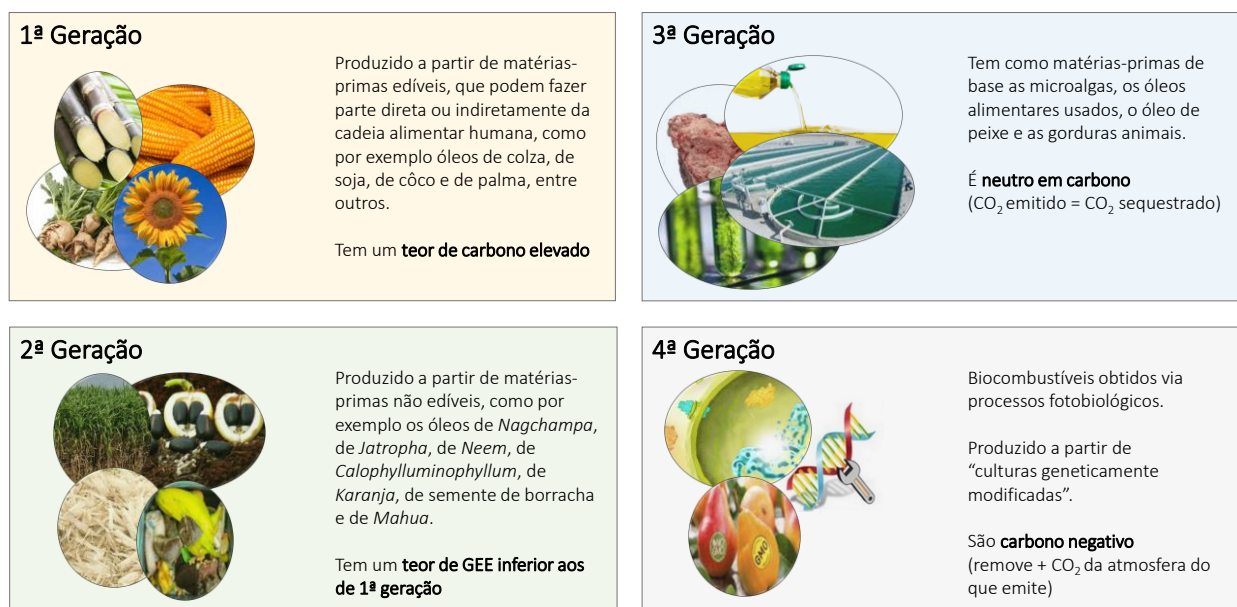
A produção de biocombustíveis via hidrotratamento tem por base gorduras de origem vegetal ou animal, compostas essencialmente por glicerídeos e ácidos gordos livres (AGL), ou seja, as mesmas matérias-primas que são adotadas na produção de biodiesel via esterificação/transesterificação, descritas anteriormente no subcapítulo 2.1.

Assim, a caracterização apresentada no subcapítulo 2.1 aplica-se igualmente à produção de biocombustíveis via hidrotratamento, havendo, porém, alguns aspetos diferenciadores que não deixarão de ser referidos seguidamente.

CLASSIFICAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

No que respeita à classificação de matérias-primas, o que se referiu no subcapítulo 2.1 para a produção de biodiesel, via esterificação/transesterificação, aplica-se igualmente à produção de biocombustíveis via hidrotratamento. A Figura 3-1 sistematiza a classificação das matérias-primas aplicáveis à produção de biocombustíveis via hidrotratamento.

Figura 3-1 – Classificação das matérias-primas aplicáveis à produção de biocombustíveis via hidrotratamento



Adaptado de: Global Biofuel Alliance

Apesar das matérias-primas serem semelhantes, os processos de produção diferem bastante, pelo que muitas das limitações inerentes aos processos de produção de biodiesel via esterificação/transesterificação não se colocam à produção de biocombustíveis via hidrotratamento, como por exemplo as seguintes:

- A presença de ácidos gordos livres (AGL) nos *feedstocks* às reações de hidrotratamento não levanta à *priori* grandes constrangimentos operacionais, ou seja, a produção de biocombustíveis via hidrotratamento é pouco impactada pelo teor de AGL (como sucede na transesterificação com catalise homogénea alcalina).
- Matérias-primas com cadeias de ácidos gordos muito saturadas, como por exemplo o óleo de palma, são as mais adequadas para a produção de biocombustíveis via hidrotratamento, uma vez que requerem menos hidrogénio para a saturação das cadeias de hidrocarbonetos (parafinas).

Recorde-se que na produção de biodiesel via esterificação/transesterificação, o produto obtido exclusivamente a partir de óleo de palma não apresenta boas ‘propriedades de inverno’, podendo não cumprir em determinadas geografias e alturas do ano os critérios regulamentares e de normalização em vigor para incorporação no gasóleo fóssil. Tratando-se de HVO, os óleos de palma produzem um biocombustível de tão boa ou melhor qualidade da que se obtém na refinação de petróleo bruto.

Apesar das reações de hidrotratamento saturarem as cadeias de hidrocarbonetos, originando moléculas muito estáveis, o biocombustível obtido não deixa de ser impactado pelo cumprimento das cadeias orgânicas dos glicerídeos e AGL, ou seja, os HVO não são de todo insensíveis às matérias-primas utilizadas.

Como desvantagem, importa referir que as unidades industriais de produção de biocombustíveis via hidrotratamento têm, geralmente, uma capacidade de produção maior do que as fábricas de produção de biodiesel via esterificação/transesterificação. A escala pode tornar-se um problema na seleção e gestão de matérias-primas.

LEGISLAÇÃO COMUNITÁRIA E NACIONAL

A legislação comunitária e nacional aplicável à produção de biocombustíveis via hidrotratamento é a mesma que a aplicável à produção de biodiesel via esterificação/transesterificação.

A nível Europeu aplica-se a Diretiva (UE) 2023/2413 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de outubro de 2023, relativa à promoção de energia de fontes renováveis (RED III) e, no plano nacional, o Decreto-Lei n.º [84/2022](#), de 9 de dezembro, que completou a transposição para a ordem jurídica interna

da Diretiva (UE) 2018/2001 (RED II). Espera-se por isso uma revisão a breve trecho do enquadramento legislativo nacional de forma a enquadrar as novas disposições introduzidas na RED III.

Importa uma vez mais referir que a legislação europeia e nacional integra um conjunto de disposições que favorecem as gerações mais recentes de biocombustíveis.

Nessa medida, um biocombustível de 1.^a geração tende a sofrer limitações de forma a mitigar a concorrência entre os setores dos transportes e o agroalimentar, como por exemplo o limite máximo de incorporação, de 7%, para os biocombustíveis produzidos à base de culturas alimentares e de rações animais, estabelecido na legislação europeia e nacional⁴⁹.

Outro exemplo de restrições a matérias-primas de 1.^a geração, com especial relevância na produção de biocombustíveis via hidrotratamento, é a eliminação progressiva até 2030 da adoção de óleos de palma virgens como matéria-prima - que passaram a ser considerados de alto risco por alteração indireta do uso do solo ou *ILUC* (abreviatura do inglês: *Indirect Land Use Change*). Esta orientação é de grande relevância uma vez que o principal *feedstock* na produção europeia de HVO tem sido o óleo de palma. Note-se, porém, que quando se trata de efluentes da moagem de óleo de palma não só não se aplicam as referidas limitações como estas matérias-primas são descriminados positivamente, por se considerarem matérias residuais (de 3.^a geração) constantes da Parte A do Anexo IX da RED III.

Aos biocombustíveis de 3.^a geração, produzidos a partir de (i) óleo alimentar usado (OAU), (ii) gordura animal, (iii) efluentes industriais pode aplicar-se a modalidade de dupla contagem, o que significa que podem ser contabilizados como tendo o dobro do seu conteúdo energético para o cumprimento das metas de incorporação vinculativas dos Estados-Membros perante a Comissão Europeia (CE). Não obstante, existe um limite fixo de 1,7%⁵⁰, por Estado-Membro, para a incorporação de biocombustíveis produzidos a partir de OAU, gorduras animais e outras matérias residuais identificadas na parte B, do Anexo IX, da RED III, podendo esse limite ser estendido caso o Estado-Membro demonstre disponibilidade de matéria residual para além do referido limiar.

Já os biocombustíveis de 3.^a geração (avançados), considerados na parte A, do Anexo IX, da RED III, não só beneficiam de dupla contagem como devem cumprir um limite mínimo de 5,5% de participação na energia de transporte consumida como energia renovável até 2030.

⁴⁹ 7% de participação no consumo final de energia no setor dos transportes, para as culturas alimentares e outras matérias-primas com integração direta ou indireta na cadeia alimentar humana.

⁵⁰ 1,7% de participação no consumo final de energia no setor dos transportes, para as culturas alimentares e outras matérias-primas com integração direta ou indireta na cadeia alimentar humana.

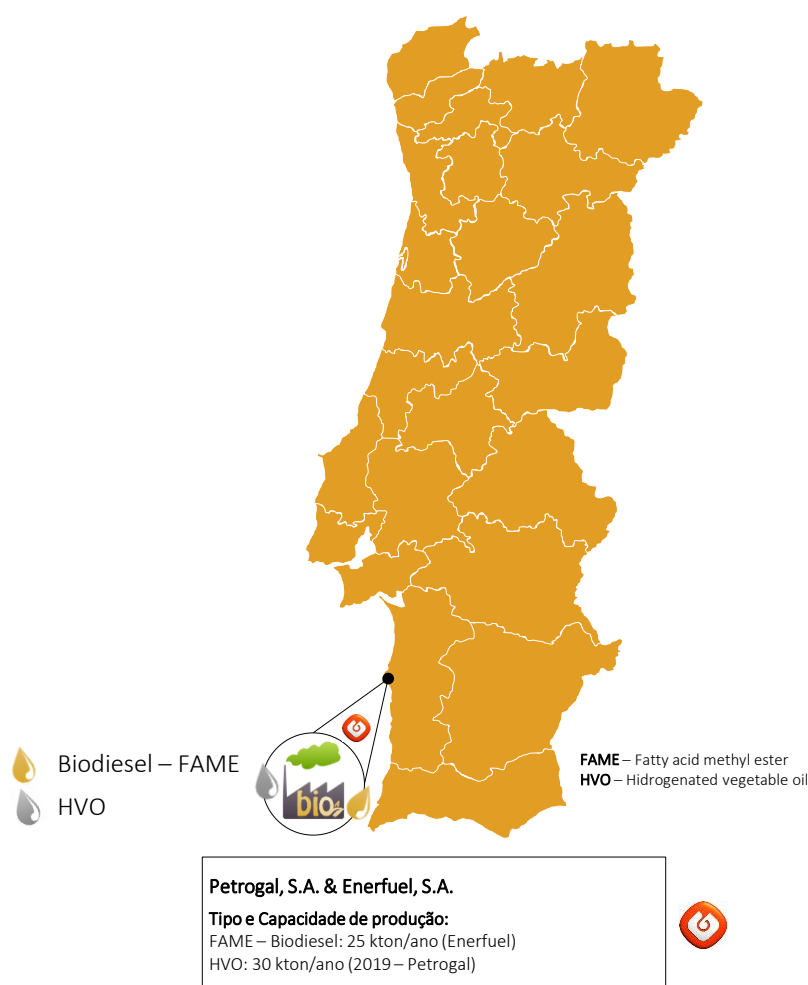
PRODUÇÃO COMUNITÁRIA E NACIONAL

A produção de biocombustíveis substitutos do gásóleo na União Europeia (UE) é maioritariamente baseada nas tecnologias de esterificação/transesterificação, como já se referiu. Todavia, de acordo com o *Biofuels Annual 2023*, publicado pelo *Foreign Agricultural Service* do USDA, a produção de HVO na UE tem vindo a crescer significativamente nos últimos anos.

De 2018 para 2022 a produção de HVO na UE-28 cresceu 31,6%. Note-se que, no ano de 2022 esta produção já representava mais de 20% do cabaz de biocombustíveis substitutos do gásóleo – conforme se observa na Tabela 2-7, que apresenta a produção de HVO na UE-28 e o número de bio-refinarias em atividade, de acordo com o *Biofuels Annual 2023*.

Em Portugal, de entre os onze (11) Produtores do Regime Geral (PRG) de biocombustíveis em atividade, apenas um produz HVO - a refinaria de Sines da GalpEnergia, cuja produção de HVO resulta de coprocessamento com matéria fóssil (ver Figura 3-2).

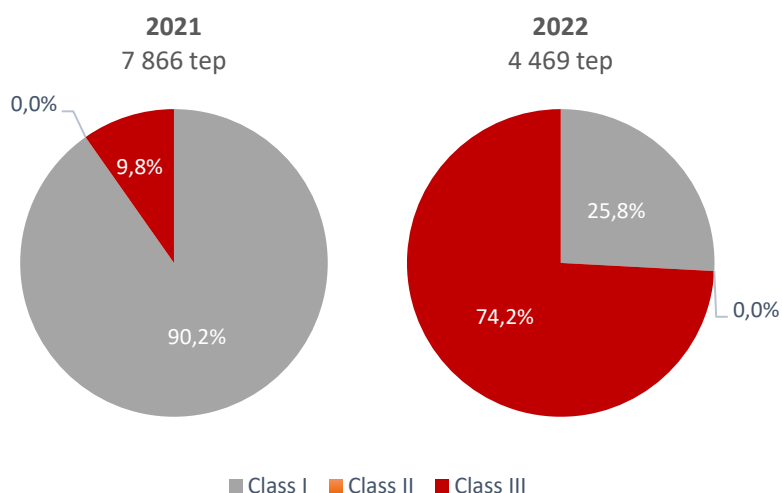
Figura 3-2 – PRG de biocombustíveis, cuja tecnologia se baseia em hidrotratamento



Fonte: Balcão Único da Energia, ERSE, sites dos produtores

A Figura 3-3 apresenta uma caracterização do HVO produzido em Portugal, com desagregação por matéria-prima, em tep, nos anos de 2021 e 2022, de acordo com a informação disponibilizada no *Boletim Estatístico Trimestral relativo à Produção e Importação de Biocombustíveis e Biogás em Portugal*, publicado pela Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade (ECS)⁵¹.

Figura 3-3 – Desagregação do HVO produzido em Portugal, com desagregação por matéria-prima, em tep, nos anos de 2021 e 2022⁵²



Fonte: LNEG. Tratamento: ERSE

⁵¹ Em: <https://www.lneg.pt/o-lneg/ecs/>

⁵² As classificações das matérias-primas seguem a metodologia da Argus, publicada na Argus Media, concretamente no *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, conforme se descreve seguidamente:

- *HVO fob ARA range (Class I)* que utiliza culturas alimentares e rações;
- *HVO fob ARA range (Class II)* utiliza óleos alimentares usados e efluentes de fábrica de óleo de palma;
- *HVO fob ARA range (Class III)* utiliza sebos e gorduras animais.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Por razões de sustentabilidade, económica e regulamentar, os produtores de biocombustíveis procuram cada vez mais matérias-primas e resíduos de baixa qualidade, que requerem um pré-tratamento intensivo para alimentar as unidades de hidrotratamento. Entre os contaminantes mais comuns encontram-se o enxofre, o fósforo, o cloro, os polietilenos, entre outros.

A Tabela 3-1 identifica os principais contaminantes encontrados nas matérias-primas adotadas na produção de biocombustíveis, via hidrotratamento, apontando os impactos negativos que provocam a nível do processo e na utilização final nos motores de combustão interna.

Tabela 3-1 – Principais contaminantes encontrados nas matérias-primas adotadas na produção de HVO

Contaminante	Impactos negativos no processo e na utilização final
AGL	Os AGL são razoavelmente bem tolerados nos processos de hidrotratamento, sobretudo quando comparados com a transesterificação homogénea alcalina. Todavia, o teor de AGL pode ser limitado para eliminar o risco de corrosão na metalurgia da seção de hidrotratamento [117].
Fósforo	A formação e acumulação de vidro fosfatado tende a revestir a superfície externa dos catalisadores e bloquear os poros, motivando perda de pressão no reator e desativação do catalisador [118]. A longo prazo, um elevado teor em fósforo também é nocivo para o sistema catalítico de emissão de gases de escape nos veículos [60].
Metais	Contaminantes como metais alcalinos - entre eles o potássio e o sódio -, metais alcalino-terrosos – como por exemplo o magnésio e o cálcio -, bem como o ferro, são conhecidos por causar problemas operacionais, nomeadamente a desativação de catalisadores [118] [119], pelo que devem ser removidos dos <i>feedstocks</i> aos processos de hidrotratamento.
Azoto	O azoto quando alimentado aos reatores de hidrotratamento produz amónia (NH ₃), um subproduto indesejado.
Enxofre	O enxofre quando alimentado aos reatores de hidrotratamento produz sulfeto de hidrogénio (H ₂ S), que tem propriedades ácidas e é extremamente tóxico, requerendo unidades de separação e conversão para enxofre elementar. Os óleos vegetais têm um teor de enxofre muitíssimo baixo, não exigindo que as bio-refinarias tenham necessidade de elevados investimentos em sistemas de segregação e tratamento H ₂ S. O processamento de matérias-primas com um maior teor de enxofre contraria esta evidência e obriga a um maior CAPEX. Os combustíveis, nomeadamente o gasóleo, tem o teor de enxofre limitado a 10 ppm (EN 590), pelo que o teor de enxofre nos <i>feedstocks</i> dos HVO está limitado à capacidade de remoção deste contaminante no processo.
Cloro	O cloro presente na matéria-prima será convertido em ácido clorídrico (HCl) no reator de hidrotratamento, o que pode causar corrosão tanto na corrente de efluente do reator quanto na unidade de água ácida [118].
Polietileno	Os polietilenos podem aparecer nas gorduras de origem animal devido à contaminação com sacos ou outros plásticos. São solúveis nas gorduras a temperaturas elevadas, pelo que podem não ser eliminados nas etapas do processo, aparecendo no produto final. São um contaminante bastante problemático, podendo provocar depósitos e entupimentos nas instalações processuais ou nos filtros dos veículos [18].

A Tabela 3-2 apresenta o teor desses contaminantes nas matérias-primas habitualmente adotadas na produção de biocombustíveis, via hidrotratamento, antes de pré-tratamento.

Tabela 3-2 – Teor de contaminantes de algumas matérias-primas utilizadas na produção de HVO, antes de pré-tratamento, retirado de [120]

<i>Feedstock</i>	AGL %	Fósforo (P) ppm	Metais ppm	Azoto (N) ppm	Enxofre (S) ppm	Cloro (Cl) total ppm	Polietileno ppm
Óleos vegetais virgens	<3	50-250	100-300	30-200	2-20	<5	-
Óleo de palma bruto	<6	15-30	20-60	10-20	<10	<15	-
Óleo alimentar usado	1-10	<20	<50	5-15	10-100	20-100	0-200
Gordura animal	2-35	50-1000	200-2000	50-1500	20-200	50-500	0-1000
Óleos ácidos	50-60	50-1000	100-1000	50-250	20-100	<25	-
Destilados ácidos de gordura de palma	>85	<5	<10	<10	<10	<10	-

Fonte: *Desmet Ballestra*

Conforme se pode constatar na Tabela 3-1, o pré-tratamento dos *feedstocks* às unidades de hidrotratamento é essencial para a proteção dos catalisadores, aumentando sua vida útil e evitando problemas operacionais. As especificações desses *feedstocks* dependem das tecnologias, sendo os fornecedores bastante rigorosos nesse aspeto.

Gibon et al. [120] resumiram as especificações dos teores de contaminantes máximos nos *feedstocks* às unidades de hidrotratamento, de 4 fornecedores não identificados, as quais se apresentam na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 – Especificações para os *feedstocks* às unidades de hidrotratamento, retirado de [120]

Componente	Unid.	Limites máximos	Componente	Unid.	Limites máximos
Ácidos gordos livres	%	5-95	Metais* (total)	ppm	5-10
Teor de água	ppm	500-700	Azoto	ppm	50-350
Insolúveis	ppm	100-500	Enxofre	ppm	30-250
Matéria insaponificável	%	1	Cloro (total)	ppm	5-50
Fósforo	ppm	2-3	Polietileno	ppm	50

* Ca, Mg, Fe, Na, K, B, Si, Zn, Al

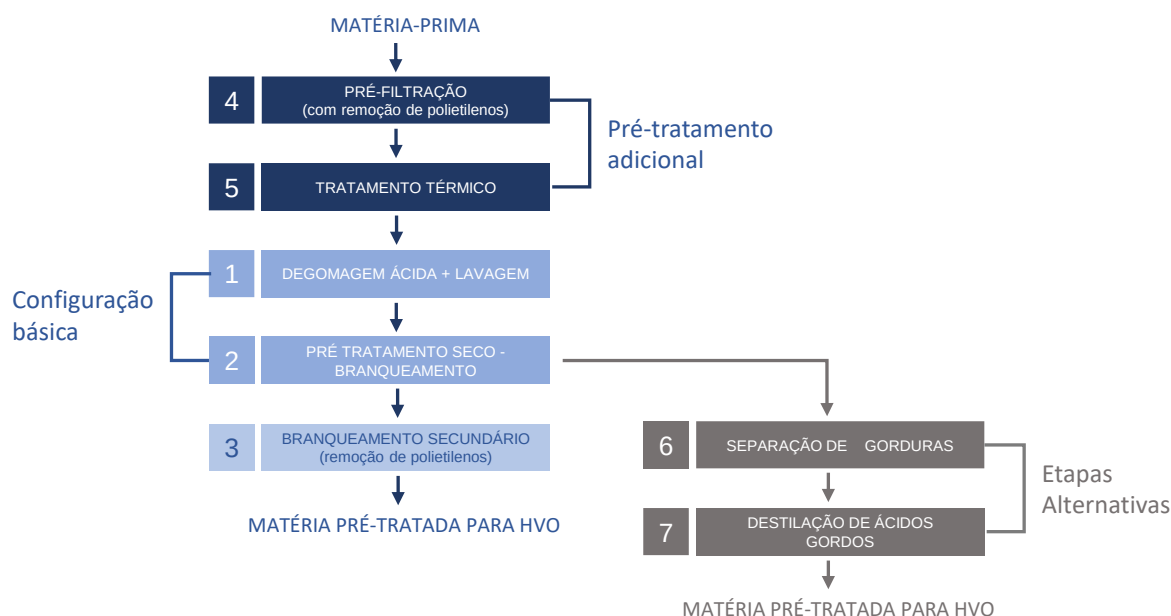
Fonte: *Desmet Ballestra*

Um processo de pré-tratamento eficiente e flexível irá determinar se, ou em que medida, uma matéria-prima de baixa qualidade poderá ser usada numa unidade de hidrotratamento, sendo de assinalar que esse aspeto é fundamental para as análises de viabilidade das unidades industriais.

O pré-tratamento de matérias-primas de boa qualidade (como óleos vegetais, óleos alimentares usados ou gordura animal de elevada qualidade) é relativamente simples e poderá ser realizado mediante um

conjunto de processos sobejamente conhecidos na indústria de refinação de óleo alimentares, como os apresentados na figura seguinte [120].

Figura 3-4 – Visão geral dos processos de pré-tratamento dos *feedstocks* às unidades de hidrotratamento, retirado de [120]



PROCESSOS BÁSICOS		COM OU SEM ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO ADICIONAL (3, 4 e 5)				
Óleos vegetais virgens		1	2			
Óleo de palma bruto		(1)	2			
Óleo alimentar usado		1	2	(3)		
Sebos		(1)	2	(3)		
Gordura animal (categoria 3)	(4)	(5)	1	2	3	
Destilados ácidos de gordura de palma			(1)	2		
Gordura animal (categoria 1)	4	5	1	2	(3)	
PROCESSOS ALTERNATIVOS		ADICIONAIS 6 e 7 (NEM SEMPRE NECESSÁRIO)				
Óleos ácidos	(4)	(5)	1	2	6	7
Matérias-primas não glicerídeas (‘Tall Oil’, resíduos de destilação...)	(4)	(5)	1	2	6	7

Pré-tratamento entre parêntesis pode ser opcional dependendo da composição/qualidade do *feedstock*

Fonte: Desmet Ballestra

A configuração básica de uma instalação de pré-tratamento de *feedstocks* às unidades de hidrotratamento - ver Figura 3-4 - é normalmente composta por uma secção de desgomagem ácida seguida por uma de branqueamento seco.

Desgomagem ácida com lavagem remove a maioria das impurezas, como os fosfolípidos, os metais e os sais minerais [120]. O branqueamento seco, utilizando terras branqueadoras ativadas ou sílica, permite complementar a desgomagem e obter os baixos níveis de contaminantes requeridos pelo processo de hidrotratamento [120].

As gorduras animais e alguns OAU podem, no entanto, exigir uma segunda etapa de branqueamento para remover vestígios de polietileno e outros plásticos que possam estar presentes nestas matérias-primas (ver Tabela 3-2).

Para outras matérias-primas de mais baixa qualidade, como por exemplo os subprodutos animais de baixa qualidade – designadamente as gorduras animais das categorias 1 e 2 - ou os óleos ácidos, algumas etapas adicionais podem ser necessárias antes dos processos básicos pré-tratamento, como por exemplo: (i) a pré-filtração para remover impurezas sólidas, vestígios de polietileno e matéria orgânica que contenha azoto (como por exemplo proteínas) e/ou (ii) um tratamento térmico para remover compostos contendo fósforo e metais [120].

Para matérias-primas de muito baixa qualidade, como por exemplo alguns óleos ácidos, resíduos de destilação ou ‘*tall oil*’, poderá ser necessário implementar processos de separação de gorduras seguido de destilação dos ácidos gordos [120]. Estes processos alternativos são muito eficientes no pré-tratamento dos *feedstocks* às unidades de hidrotratamento que tenham um teor de contaminantes extremamente elevado [120]. Todavia, têm normalmente rendimentos mais baixos do que os dos processos básicos de pré-tratamento, associado a uma maior materialidade dos Capex e Opex. A sua aplicação tem sido, até agora, limitada a fábricas de baixa capacidade com matérias-primas muito difíceis de processar [120].

Os fornecedores de equipamentos para processos de pré-tratamento de *feedstocks* para as unidades de hidrotratamento são principalmente provenientes das indústrias de óleos e gorduras vegetais, já que as tecnologias são muito semelhantes às da refinação de óleos vegetais da indústria agroalimentar [117] [120].

As unidades processuais que compõem a configuração básica das instalações de pré-tratamento de *feedstocks* às unidades de hidrotratamento, designadamente a de desgomagem ácida e a de branqueamento seco, serão descritas nos subcapítulos seguintes.

3.2.1 DESGOMAGEM ÁCIDA DOS ÓLEOS VEGETAIS

A desgomagem é uma das etapas de pré-tratamento dos *feedstocks* que alimentam as unidades de hidrotratamento, para a produção de HVO/HEFA. Com efeito, conforme explicitado na Figura 3-4, este é um processo *standard*, requerido para todas as matérias-primas, incluindo as de melhor qualidade, como por exemplo os óleos alimentares virgens [117].

A maioria dos óleos vegetais contém gomas, que são compostas principalmente de fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais [121].

Os fosfatídeos, para além de fósforo – um componente indesejado nos *feedstocks* às unidades de hidrotratamento (ver Tabela 3-1) –, são agentes emulsionantes [121]. Os óleos a altas temperaturas, como as que ocorrem nos reatores de hidrotratamento, podem originar emulsões caso os fosfatídeos não sejam removidos previamente.

Por outro lado, os fosfatídeos formam ligações com parte dos metais existentes no óleo bruto [121], os quais podem causar problemas operacionais, nomeadamente a desativação de catalisadores [118] [119]. Tanto os teores de fósforo como os de metais não podem ultrapassar os limites especificados pelos fornecedores das unidades de hidrotratamento, que, conforme apresentado na Tabela 3-3, são muito exigentes.

Para além dos fosfatídeos e fosfolipídeos, a desgomagem também permite remover proteínas, carboidratos, compostos azotados, cloretos, metais e impurezas insolúveis, ou seja, permitem remover parte considerável dos contaminantes referidos na Tabela 3-1. A desgomagem também ajuda a evitar sedimentações nos tanques de armazenamento de óleo bruto [121].

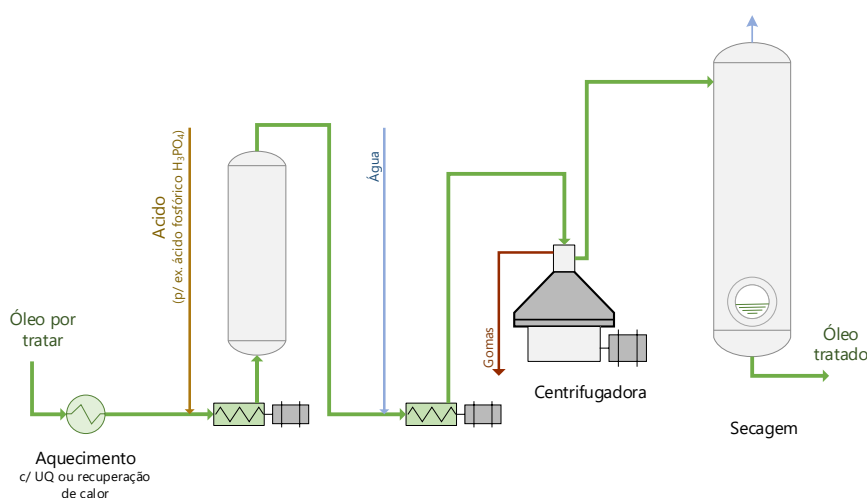
As gomas podem ser hidratáveis e não hidratáveis. As gomas hidratáveis são removidas adicionando um volume de água equivalente ao seu volume, tornam-se insolúveis no óleo, e são facilmente separadas por centrifugação [121]. As gomas não hidratáveis – como os sais de ferro, de sódio e de magnésio do ácido fosfatídico [121] – devem ser tratadas com um ácido concentrado tornando-se insolúveis no óleo e, também, separáveis por centrifugação.

A composição das gomas não hidratáveis difere bastante nos diversos óleos e também depende da qualidade das sementes das quais o óleo foi extraído [121]. O volume de gomas não hidratáveis aumenta no decurso da armazenagem de sementes danificadas ou húmidas [121].

A Figura 3-5 apresenta o processo tradicional de desgomagem de óleos vegetais, que pode ser descrito da seguinte forma:

1. O óleo é aquecido até à temperatura ideal do processo - 60~65°C.
2. É adicionado ácido fosfórico (H_3PO_4) num misturador dinâmico - 0,1% a 0,4% de H_3PO_4 (concentrado 75 a 85%) -, seguindo a mistura para um reator estático para condicionamento dos fosfatídeos não-hidratáveis.
3. É adicionada água de lavagem para condicionar os fosfatídeos hidratáveis e para promover a separação dos cloretos.
4. Seguidamente as gomas são removidas numa centrífuga ou, se necessário, duas centrífugas com uma etapa intermédia de lavagem.
5. Após separação, o óleo neutro passa a um secador a vácuo para eliminar a água.

Figura 3-5 – Processo de desgomagem ácida de óleos vegetais [121]



Para além do método simples de desgomagem ácida apresentado, existem outros mais complexos, tais como os processos ALCON (Lurgi), Super Desgomagem (Unilever), Desgomagem Ultra fina (Krupp), Desgomagem Especial (Alfa Laval), Desgomagem Enzimática e Desgomagem TOP (*Westfalia Separator AG*) [121].

Importa ainda referir que a implementação de uma unidade de neutralização de óleos vegetais, como a apresentada em 2.2.1.1, permite dispensar a unidade de desgomagem - as massas retiradas no processo de neutralização também incluem as gomas hidratáveis e não hidratáveis.

As unidades de neutralização são adequadas para o tratamento de óleos vegetais com teores moderados de acidez, os quais são bem tolerados nas unidades de hidrotratamento. Assim, não é habitual a implementação de processos convencionais de neutralização de óleos na fase pré-tratamento das matérias-primas para a produção de HVO/HEFA.

Refira-se também, que apesar de se ter descrito a unidade de desgomagem ácida como aplicável a óleos vegetais, a sua utilização no pré-tratamento de *feedstocks* destinados às unidades de hidrotratamento também se aplica no caso de OAU, gorduras animais e outros resíduos de pior qualidade.

A Figura 3-6 apresenta alguns dos equipamentos de um processo de desgomagem ácida de óleos vegetais.

Figura 3-6 – Equipamentos do processo de desgomagem ácida de óleos vegetais [121]



3.2.2 BRANQUEAMENTO DOS ÓLEOS VEGETAIS

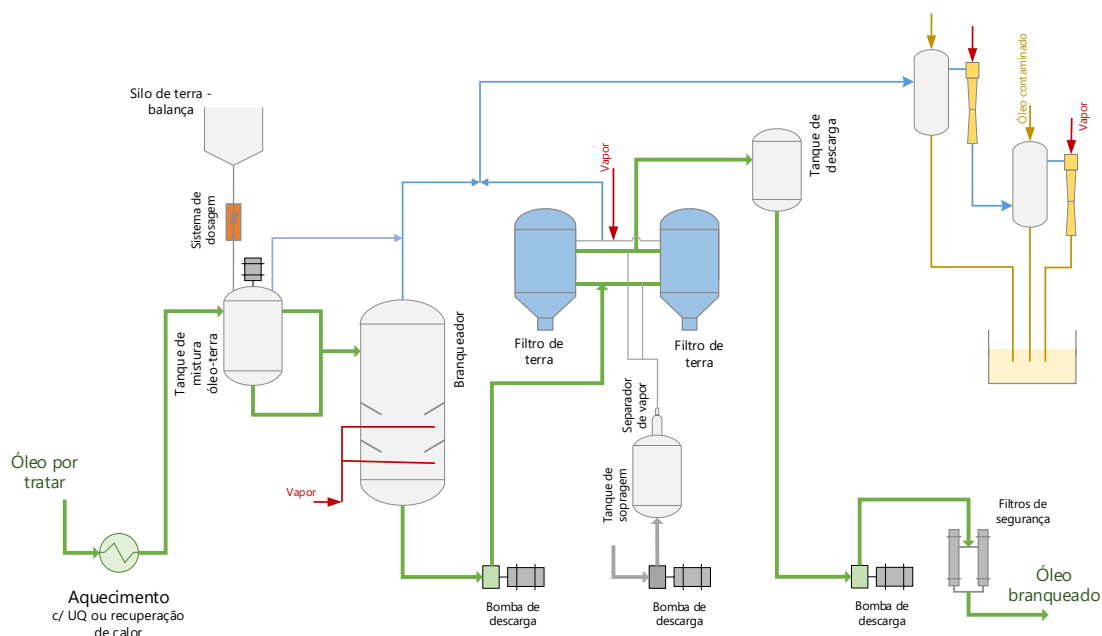
O branqueamento é uma etapa importante na refinação dos óleos vegetais, tratando-se, como o próprio nome indica, da remoção dos pigmentos que dão cor ao óleo, sendo de assinalar que o mercado exige atualmente óleos e gorduras quase incolores [122].

No caso da indústria dos biocombustíveis, a unidade de branqueamento é outra das etapas *standard* de pré-tratamento das matérias-primas utilizadas nas unidades de hidrotratamento, para a produção de HVO/HEFA. Trata-se, à semelhança da desgomagem, de um processo requerido para todas as matérias-primas, incluindo as de melhor qualidade, como por exemplo os óleos alimentares virgens, sendo um complemento desta [117] [120].

Com efeito, algumas das impurezas não totalmente removidas na desgomagem são também eliminadas na unidade de branqueamento, como os fosfatídeos, as matérias sólidas - entre os quais polietilenos -, as proteínas, o enxofre, os traços de metais, e até água. Importa também referir que o processo de desgomagem também já remove corantes presentes no óleo [117] [120] [122].

A Figura 3-7 apresenta um diagrama processual simplificado de uma unidade de branqueamento de óleos vegetais, com um processo contínuo de um único estágio.

Figura 3-7 – Processo de branqueamento de óleos vegetais [122]



O processo de branqueamento apresentado na Figura 3-7 pode ser descrito da seguinte forma:

1. O óleo degomado, após secagem a vácuo, é bombeado e pré-aquecido até atingir uma temperatura de aproximadamente 80°C, sendo posteriormente enviado para o tanque de mistura óleo-terra [122].
2. A terra clarificante, armazenada num silo, é também enviada para o tanque de mistura óleo-terra, sendo as quantidades controladas num sistema de dosagem [122].

A terra clarificante é um agente branqueador, tipicamente composta por silicatos de alumínio - bentonita, montmorilonite, atapulgita -, com uma matriz porosa de aproximadamente 40 m² de superfície por grama e uma distribuição ajustada ao tamanho das partículas a remover para garantir uma boa filtragem. As terras são ativadas por um ácido de forma a ampliar a superfície

interior da matriz porosa. O preço das terras ativadas está geralmente relacionado com a qualidade e o seu desempenho [123].

A terra clarificante pode ser natural, sendo que as terras naturais têm um poder clarificante bastante inferior ao das terras ativadas. Todavia, têm um preço inferior e retêm menos óleo [117] [124].

As terras clarificantes podem ser misturadas com carvão ativado, em proporções de 10:1 a 20:1 [122].

3. No tanque de mistura a terra clarificante é misturada por agitação com o óleo. As terras clarificantes têm um volume de poros de 80%, inicialmente preenchido com ar. O tanque de mistura opera sob vácuo para eliminar o ar e facilitar a mistura [122].
4. O tanque branqueador recebe a mistura óleo-terra do tanque misturador, por *overflow* [122].
5. O branqueamento ocorre num tanque com múltiplos estágios, agitado com injeção de vapor, o que lhe permite manter a temperatura entre os 95 a 115°C. O tanque branqueador opera sob vácuo - a 30~50 mmHg – e o tempo de retenção é de aproximadamente 20 a 30 minutos [122].
6. A mistura óleo-terra é bombeada até à secção de filtração, composta por pelo menos dois filtros para permitir um processo contínuo. Enquanto um filtro está em operação, o outro é regenerado e mantido em espera até que o filtro em operação fique saturado e necessite ser limpo. A troca de filtros é feita automaticamente.

O ciclo de filtração consiste nas seguintes operações: (i) enchimento do tanque do filtro, filtração/recirculação, troca para o outro filtro, sopragem com ar/vapor para regeneração [122].

7. Após a filtração o óleo é enviado para o tanque de descarga, sendo posteriormente bombeado, filtrado (filtros de segurança) e enviado para os tanques de armazenamento de óleos tratados.
8. O sistema de sopragem para regeneração dos filtros descarrega uma corrente composta por ar, vapor e óleos com contaminantes no circuito de vácuo, que faz também a aspiração do tanque de mistura óleo-terra e do tanque de branqueamento [122].

O óleo do circuito de vácuo, que é recuperado da terra durante a sopragem, é recolhido e retornado ao branqueador ou ao tanque de óleo bruto [122].

Os filtros saturados contêm terras com algum poder clarificador. Algumas unidades de branqueamento fazem passar o óleo de alimentação por um filtro saturado, antes de seguir para o tanque de mistura, onde é misturado com terras frescas. Esta ‘pré-filtração’ permite reduzir o consumo de terras clarificadoras,

todavia, requer óleos secos [124]. No caso do pré-tratamento dos *feedstocks* às unidades de hidrotratamento, a unidade de branqueamento é precedida de desgomagem e secagem, sendo a pré-filtragem adotada frequentemente.

Podem também ser implementadas unidades de branqueamento com dois estágios, com diferentes agentes branqueadores sob diferentes condições, permitindo a remoção mais completa de contaminantes [124]. Para gordura animal de má qualidade, muito contaminada por polietilenos, considera-se a necessidade de uma etapa adicional de branqueamento secundário – ver Figura 3-4 [120].

Importa sublinhar que a unidade de branqueamento de óleos vegetais, quando aplicada no pré-tratamento de matérias-primas destinadas às unidades de hidrotratamento, também se aplica aos OAU, às gorduras animais e a outros resíduos de pior qualidade.

A Figura 3-8 apresenta alguns dos equipamentos de um processo de branqueamento de óleos vegetais.

Figura 3-8 – Equipamento do processo de branqueamento de óleos vegetais
(Cortesia da Fábrica Torrejana)



3.2.3 REMOÇÃO DE PARTÍCULAS SÓLIDAS

Antes de ser alimentada à unidade de desgomagem, a matéria-prima a tratar deve ser filtrada para remover as partículas sólidas de maior volume, nomeadamente areias, cascalhos, ossos, polietilenos, plástico e outras partículas insolúveis. Os *feedstocks* devem ser pré-aquecidos, para facilitar o escoamento, e passar por um filtro com malha de 250 micrómetros para garantir a perfeita remoção de partículas sólidas insolúveis.

3.2.4 SECAGEM

Os *feedstocks* para alimentação das unidades de hidrotratamento devem estar isentos de água, ainda que o teor de água seja um problema menor no hidrotratamento do que na transesterificação.

A água promove a hidrólise dos triglicéridos, de onde resultam diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos gordos livres (AGL), aumentando a acidez no ambiente reacional. No caso da transesterificação alcalina, a presença de água promove saponificação e formação de emulsões, inviabilizando o processo.

No caso do hidrotratamento, quando a via de conversão é a hidrodeoxigenação (ver equações 3.1 e 3.2), a água é um produto da reação. Para além disso, a formação de AGL é, conforme já referido, razoavelmente bem tolerado nos processos de hidrotratamento, sendo também convertidos em biocombustível.

Não obstante, o teor de AGL também deve ser controlado, de forma a evitar corrosão dos equipamentos do processo.

A secagem dos *feedstocks* das unidades de hidrotratamento ocorre na desgomagem, como se referiu em 3.2.1, ainda a montante das unidades de branqueamento. Note-se que, nas unidades de branqueamento as matérias-primas a tratar já devem estar isentas de água.

A secagem nas unidades de desgomagem ocorre em secadores a vácuo, para reduzir as necessidades de aquecimento.

3.2.5 SEPARAÇÃO/DESTILAÇÃO DOS ÁCIDOS GORDOS LIVRES

A utilização de matérias-primas de muito má qualidade na produção de HVO/HEFA, como por exemplo alguns óleos ácidos, gorduras animais de 1.^a categoria ou ainda resíduos de destilação (ver Figura 3-4), torna necessário implementar processos de remoção de AGL bastante mais intensivos do que o processo tradicional de neutralização de óleos vegetais (descrito em 2.2.1.1).

A esterificação ácida descrita em 2.2.1.2, apesar de ser utilizada no pré-tratamento de matérias-primas de elevada acidez, adequa-se à preparação de *feedstocks* às unidades de transesterificação, mas não tem aplicabilidade em unidades de produção de HVO/HEFA.

Resta por isso a glicerólise, descrita em 2.2.1.3, ou a destilação de AGL, sendo de assinalar que ambos os processos são pouco utilizados na indústria de biocombustíveis.

A separação de gorduras, seguida da destilação de ácidos gordos, é sugerida pela *Desmet* [120] – um fornecedor de referência da indústria de biocombustíveis, que disponibiliza unidades pré-tratamento de *feedstocks* para produção de HVO – como a forma de pré-tratar as matérias-primas, de pior qualidade.

Apesar de pouco utilizada na indústria dos biocombustíveis, a destilação a vácuo dos AGL já tem sido adotada nas indústrias agroalimentares para desacidificação de óleos vegetais [125].

A separação dos AGL por destilação baseia-se na diferença considerável de volatilidade entre os AGL e os triglicerídeos [125], conforme se observa na Tabela 3-4 e na Figura 3-9.

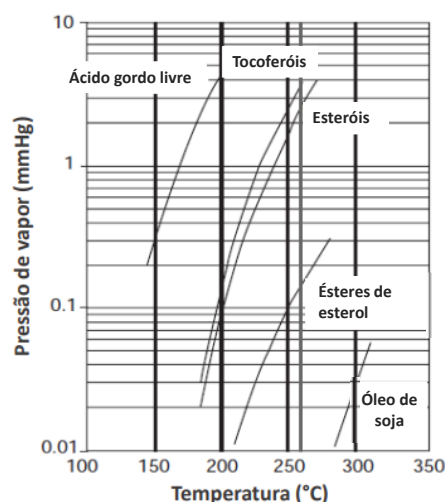
Tabela 3-4 – Temperatura de ebulição de alguns AGL e triglicerídeos, retirado de [125]

Pressão absoluta [mmHg]	Temperatura de ebulição dos AGL, em °C			
	C12 Láurico (Lr)	C16 Palmítico (P)	C18 Esteárico (S)	C18:1 Oleico (O)
10,0	166 ^a	205,8 ^a	225,0 ^a	223,0 ^a
5,0	-	-	-	208,5 ^a
4,0	154	192	209	206
2,0	142	179	194	191
1,0	130	167	184	176
0,5	121	155	180	163

Pressão absoluta [mmHg]	Temperatura de ebulição dos AGL, em °C			
	C36,0 Trilaurina (LrLrLr)	C48,0 Tripalmitina (PPP)	C54:0 Triesteariana (SSS)	Óleo de soja
0,05	244	298	313	308
0,001	188	239	253	254

Fonte: adaptado de Moretto e Fett [126]. ^a Perry e Green [127]

Figura 3-9 – Relação da pressão de vapor (em mmHg) e temperatura (em °C) para diferentes componentes em óleos, retirado de [125]

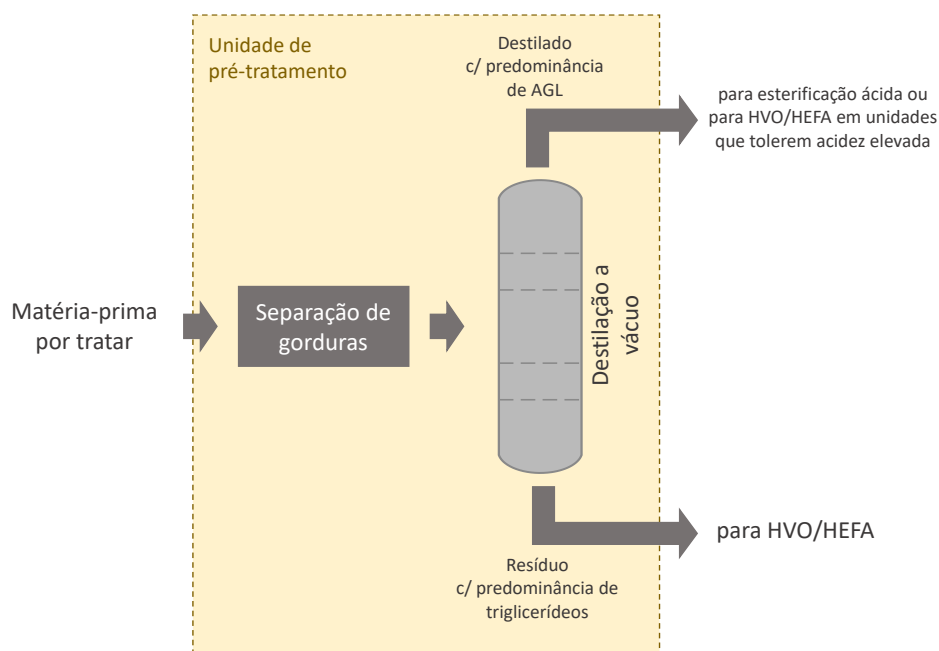


Fonte: adaptado de Shahidi [128]

Importa ainda notar, à semelhança do descrito em 2.1.1.1, que os pontos de fusão e de ebulição dos ácidos gordos são diretamente proporcionais ao comprimento das respetivas cadeias orgânicas, sendo também influenciados pela sua estabilidade molecular, em particular pelo número e posição das ligações duplas carbono-carbono (cis e trans). Assim, nos ácidos gordos insaturados os pontos de fusão e de ebulição diminuem com o aumento do nível de insaturação das cadeias orgânicas, ou seja, com o número de insaturações presentes.

A Figura 3-10 apresenta esquematicamente um processo de pré-tratamento com separação de gorduras e destilação de ácidos gordos, identificando os eventuais destinos para a corrente rica em AGL (destilado), considerando apenas como finalidades a produção de biocombustíveis.

Figura 3-10 – Esquema de um processo de pré-tratamento de matérias-primas, com separação de gorduras + destilação de ácidos gordos, aplicado à produção de HVO/HEFA [125]



3.2.6 ANÁLISES A REALIZAR AOS *FEEDSTOCKS* PARA HVO/HEFA

As análises físico-químicas, bem como a normalização a respeitar na condução das mesmas, deve respeitar as especificações estabelecidas pelos fornecedores das tecnologias, os quais, conforme referido, são bastante rigorosos nestes aspetos. Pelo menos o teor dos contaminantes apresentados na Tabela 3-3 deve ser determinado, e os limites estabelecidos pelos fornecedores das tecnologias deve ser respeitado.

É habitual quantificarem-se os (i) principais elementos que compõem os *feedstocks*, designadamente as frações de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e o oxigénio (O), (ii) os teores de

contaminantes como o cloro (Cl), o alumínio (Al), o cálcio (Ca), o ferro (Fe), o potássio (K), o sódio (Na), o magnésio (Mg), o fósforo (P), o silício (Si) e o zinco (Zn) e (iii) algumas propriedades físico-químicas como a densidade, a viscosidade e o teor de água.

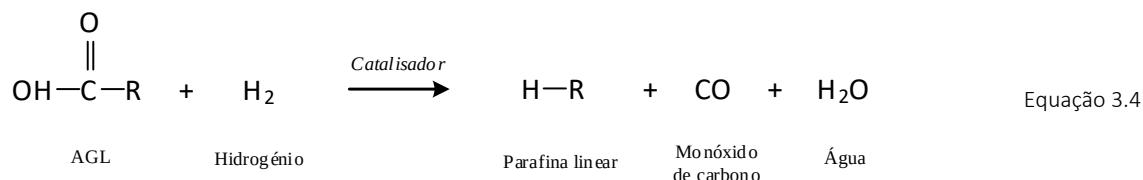
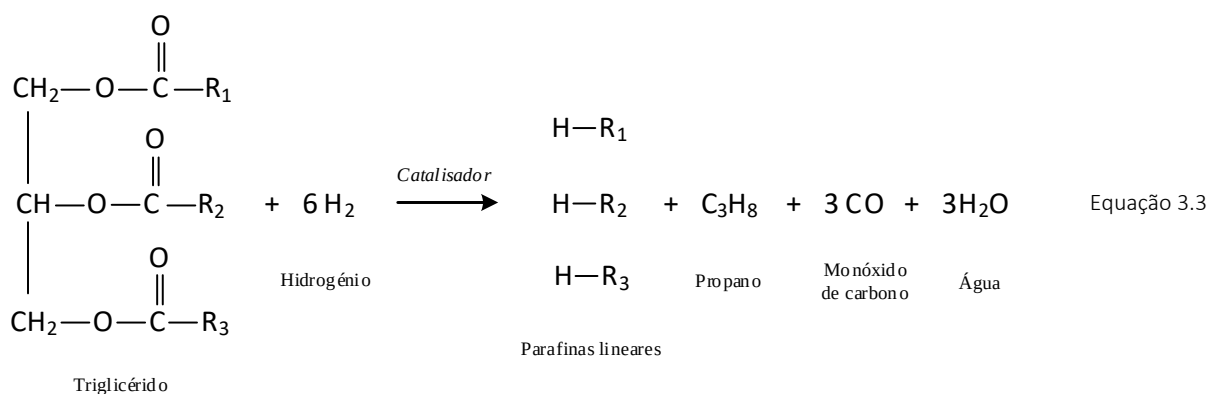
3.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO - HIDROPROCESSAMENTO

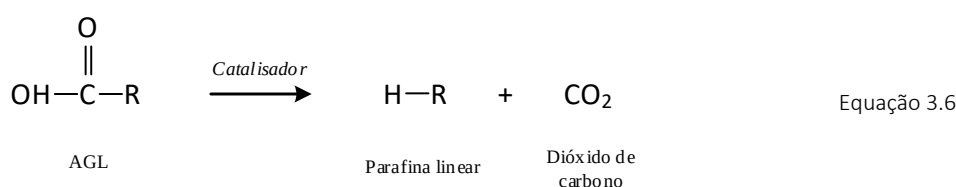
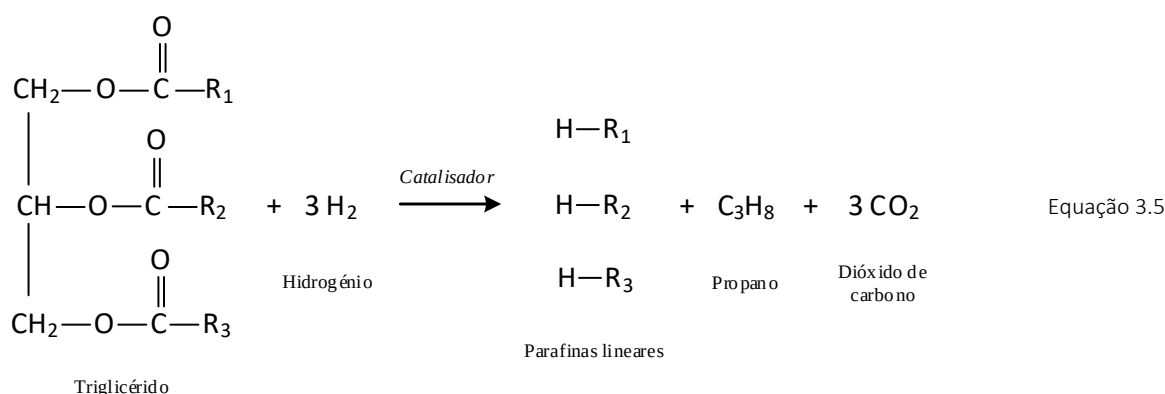
A produção de HVO/HEFA é baseada na conversão dos triglicerídeos e ácidos gordos livres (AGL) em parafinas lineares saturadas, com a presença de hidrogénio e um catalisador heterogénico.

Existem três vias possíveis de conversão que se descrevem seguidamente:

- A hidrodeoxigenação, da qual resultam uma molécula de propano e três parafinas lineares saturadas e na qual os átomos de oxigénio dos triglicéridos e AGL saem sob a forma de água (ver equações 3.1 e 3.2).
- A hidrogenação, da qual se obtém uma molécula de propano e três cadeias de ácidos gordos, seguida de descarbonilação, para retirar os oxigénios dos ácidos gordos sob a forma de monóxido de carbono e água (ver equações 3.3 e 3.4);
- A hidrogenação, para obter propano e três ácidos gordos, combinada com a descarboxilação, para retirar os oxigénios dos ácidos gordos sob a forma de dióxido de carbono (ver equações 3.5 e 3.6).

As três vias de conversão referidas, designadamente a hidrodeoxigenação, a descarbonilação e a descarboxilação, são, pela ordem apontada, menos exigentes de hidrogénio no meio reacional. Todavia, em termos mássicos, têm menor produtividade (as parafinas lineares têm menos um carbono na cadeia).

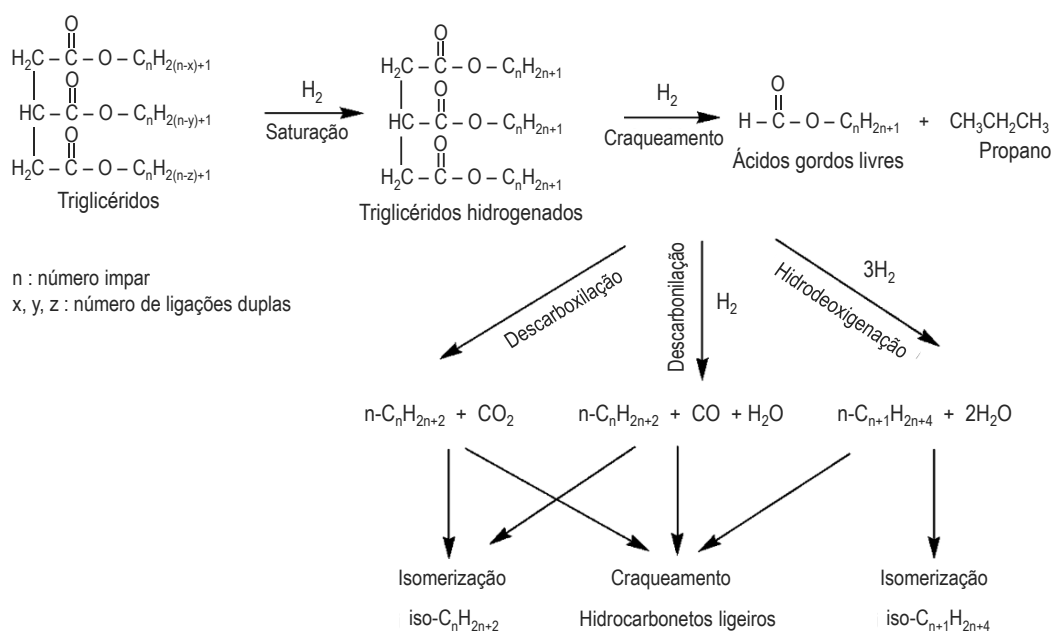




Pode haver prevalência de uma via de conversão sobre as outras, dependendo das condições operativas e do catalisador selecionado, todavia, em ambiente industrial o que sucede é coexistirem as três vias - hidroxidação, descarbonilação e descarboxilação (ver Figura 3-11) [129].

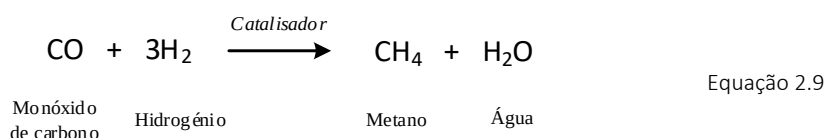
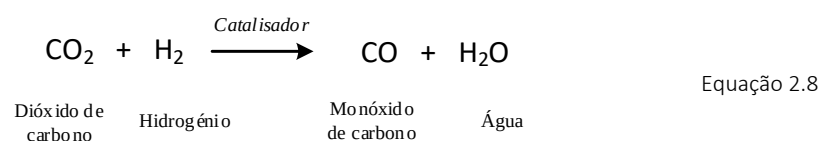
Ocorrerão também reações de craqueamento e isomerização, em maior ou menor grau, também dependendo do catalisador e das condições operativas adotadas (ver Figura 3-11) [129].

Figura 3-11 – Possíveis vias de reação dos triglicérides num processo de hidrotratamento catalítico [129]



Aos monóxidos de carbono e dióxidos de carbono formados, por força das reações de descarbonilação e descarboxilação, é também comum ocorrer a hidroconversão para metano – *reverse WGS* + metanação –, na medida em que as condições operacionais, os catalisadores e a presença de hidrogénio assim o favorecem [118].

A equação 2.8 apresenta a reação *reverse Water–Gas Shift* (WGS), para passar de dióxido para monóxido de carbono e a equação 2.9 a reação de metanação [118].



3.3.1 FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE HIDROPROCESSAMENTO

Tendo em conta a centralidade dos processos de hidroprocessamento na produção dos HVO/HEFA, torna-se indispensável abordar alguns dos seus fundamentos.

O hidroprocessamento compreende um conjunto de processos catalíticos muito comum no *layout* das refinarias de crude, nos quais as reações ocorrem na presença de hidrogénio e de um catalisador bifuncional (metal/ácido) [130].

Nas refinarias, as unidades de hidroprocessamento são usadas para converter uma gama de destilados de petróleo - sobretudo o gasóleo de vácuo (VGO, *Vacuum Gas Oil*) - em combustíveis para transporte e óleos de aquecimento. Em termos genéricos, as unidades de hidroprocessamento podem ser classificadas em dois grupos: (i) hidrotratamento e (ii) hidrocraqueamento (*hydrocracking*) [130].

O hidrotratamento ou *hydrofining* envolve o que se designa por ‘hidrogenação não destrutiva’ [130], ou seja, melhora a qualidade dos destilados de petróleo, removendo enxofre, azoto e oxigénio, sem promover alterações significativas da volatilidade dos compostos. O enxofre, o azoto e o oxigénio são hidrogenados e removidos na forma de sulfeto de hidrogénio (H₂S), amónia (NH₃) e água (H₂O). As condições operativas

do hidrotratamento – a temperatura e a pressão de hidrogénio – são mais moderadas do que as do *hydrocracking* [130].

O hidrotratamento ocorre nos sítios ativos metálicos dos catalisadores, tipicamente os sulfetos de níquel-molibdénio (Ni-Mo) ou de cobalto-molibdénio (Co-Mo), suportados em alumina (γ -Al₂O₃) [131].

Têm sido também utilizados outros catalisadores, diferentes dos sulfetos metálicos, como os catalisadores suportados de metais nobres livres de enxofre, como platina (Pt) e paládio (Pd), suportados em zeólitos [132] e o catalisador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ com a função ácida melhorada com adição de flúor [133].

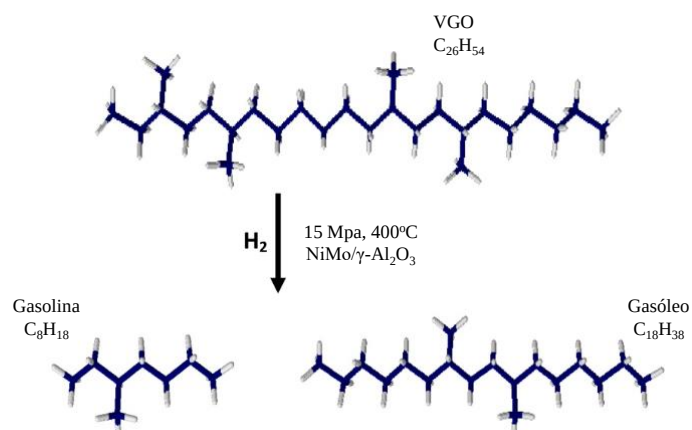
O NiMo/ γ -Al₂O₃ é o catalisador mais utilizado em hidrotratamento de destilados médios e pesados, possui elevada atividade de hidrogenação e acidez moderada, sendo apropriado para a conversão de triglicerídeos em gasóleo verde [134].

O *hydrocracking*, por sua vez, é a ‘hidrogenação destrutiva’, sendo caracterizada pela conversão dos componentes de maior peso molecular em produtos mais leves [130] – geralmente o gasóleo de vácuo para frações de nafta, querosene e gasóleo. A conversão ocorre por quebra de ligações carbono-carbono, com posterior saturação das olefinas.

O *hydrocracking* requer temperaturas e pressões de hidrogénio elevadas, para minimizar a formação de coque [135]. Do ponto de vista catalítico, o *hydrocracking* é realizado em suportes com atividade ácida forte – por exemplo aluminossilicatos (Al₂O₃-SiO₂), silicoaluminofosfatos – SAPO (Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅) e zeólitos [131].

A Figura 3-12 mostra esquematicamente um exemplo de hidrocraqueamento de uma molécula de gasóleo de vácuo (VGO) para uma molécula de gasóleo e outra de gasolina.

Figura 3-12 – Hidrocraqueamento de uma molécula de VGO, retirado de [130]



Quando se trata de hidroprocessamento de triglicéridos e AGL, existem duas opções: o processamento de matéria biológica, exclusivamente, ou o coprocessamento de matéria biológica juntamente com destilados de petróleo.

As bio-refinarias são as unidades dedicadas que processam apenas matéria biológica e resíduos orgânicos, enquanto o coprocessamento de matérias renováveis com matéria fóssil é realizado nas refinarias convencionais, que disponham de unidades de conversão. Ambas as formas de conversão serão abordadas nos subcapítulos 3.3.2 e 3.3.3.

3.3.2 BIO-REFINARIAS

Nas bio-refinarias as matérias-primas processadas são de matriz renovável, ou seja, os processos convertem exclusivamente glicerídeos e ácidos gordos livres (AGL) em combustíveis sustentáveis.

Nas unidades de hidroprocessamento a seleção dos catalisadores é um aspeto essencial para determinar o rendimento e a composição das frações obtidas – (i) a fase gasosa (C_1 - C_4), substituta dos gases de petróleo liquefeito (GPL); (ii) a nafta verde (C_5 - C_{10}); (iii) o combustível de aviação sustentável (C_{11} - C_{13}); o gasóleo verde (C_{14} - C_{20}) e as frações mais pesadas (C_{21+}) [130].

Um catalisador orientado para *hydrocracking* teria como resultado uma produção elevada de hidrocarbonetos líquidos - com frações apreciáveis de nafta (C_5 - C_{10}), querosene (C_{11} - C_{13}) e gasóleo (C_{14} - C_{20}) verdes – e quantidades não despreciables de gases (C_1 - C_4), enquanto um catalisador de hidrotratamento orientaria a produção essencialmente para o gasóleo verde (C_{14} - C_{20}).

As condições operativas – designadamente a temperatura de reação e a pressão de hidrogénio – também desempenham um papel importante, reconhecendo-se que o aumento da temperatura favorece as reações de craqueamento aumentando a seletividade do processo para as frações C_5 - C_{10} em detrimento das C_{14} - C_{20} ⁵³ [130].

Em termos genéricos, temperaturas altas e catalisadores com função ácida forte favorecem a produção de naftas, enquanto as temperaturas moderadas e a seleção de catalisadores com sítios ácidos mais suaves orientam a produção para os destilados médios [136].

É também possível melhorar a produtividade da gasolina verde implementando um processo de duas etapas: hidrotratamento + *hydrocracking*.

⁵³ Hancsók et al. [138] e Simacek et al. [151] concluíram que o número de cetano diminui com o aumento da temperatura da reação, por força de um aumento do craqueamento térmico e consequente redução da concentração de grandes parafinas lineares.

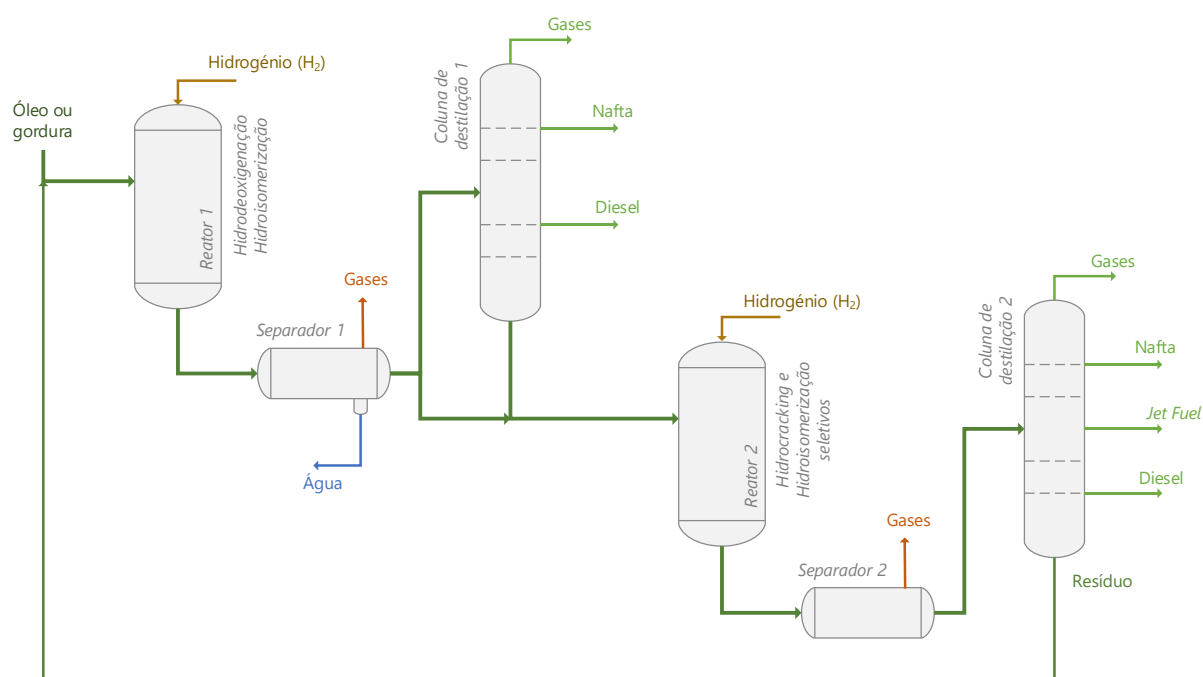
Na primeira etapa implementa-se um processo de hidrotratamento, no qual os triglicéridos e os AGL são convertidos em parafinas lineares, retirando o oxigênio desejavelmente na forma de água. As parafinas são separadas por destilação e as frações mais pesadas alimentadas à segunda etapa [130].

Na segunda etapa implementa-se um processo orientado para o craqueamento seletivo das frações mais pesadas, as quais são convertidas em hidrocarbonetos mais leves, favorecendo a produção da nafta verde (C_5 - C_{10}) [130] [137]. À semelhança da primeira etapa, os hidrocarbonetos obtidos são separados por destilação, com correntes líquidas de nafta, querosene e gasóleo, sendo os gases retirados pelo topo da coluna

Nas duas etapas também pode também ocorrer isomerização, desejavelmente mais no segundo reator para se obterem gasolinas de melhor qualidade [130].

A Figura 3-13 apresenta esquematicamente o processo de duas etapas descrito.

Figura 3-13 – Diagrama processual simplificada de uma unidade de hidroprocessamento, de duas etapas, de uma bio-refinaria, retirado de [130]



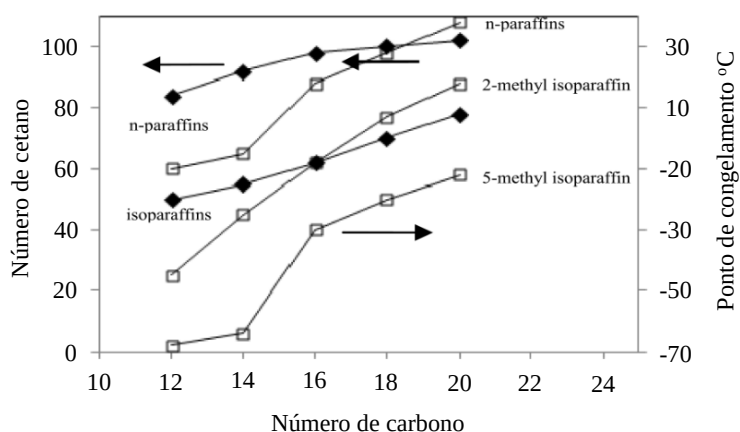
As unidades de hidroprocessamento, de duas etapas, para além de permitirem orientar a seletividade dos processos para as frações pretendidas, têm a capacidade de alinhar a qualidade dessas frações com as especificações dos produtos finais.

Por exemplo, um gásóleo verde obtido por hidrotratamento, cuja conversão tenha sido quase isenta de craqueamento e isomerização, coexistindo as três as vias de conversão – designadamente a hidrodesoxigenação, a descarbonilação e a descarboxilação – é composto, essencialmente, por n-parafinas entre C_{15} a C_{18} . Com a exceção das matérias-primas à base de óleos de palma, as moléculas predominantes nesse gásóleo seriam as parafinas lineares nC_{17} e nC_{18} , que têm um elevado índice de cetano. Todavia, esse gásóleo apresentaria ‘propriedades de inverno’ pouco interessantes, o que potencia a implementação de um segundo estágio onde ocorra craqueamento e isomerização [132] [133] [138].

A hidroisomerização é promovida através de catalisadores seletivos orientados para a obtenção de parafinas ramificadas com grupos metilo. As parafinas lineares, na fração dos gásóleos (C_{14} - C_{20}), têm elevados índice de cetano, enquanto as iso-parafinas boas ‘propriedades de inverno’. Um gásóleo verde de boa qualidade faz um compromisso destas duas características, tendo na sua composição parafinas lineares e ramificadas [130].

Um gásóleo verde, contendo essencialmente nC_{17} e nC_{18} , com um índice de cetano próximo de 100 e um ponto de congelamento de aproximadamente 20°C pode ser isomerado de forma a obter um gásóleo com um índice de cetano próximo de 70 e um ponto de congelamento inferior a -5°C (Figura 3-14). Verifica-se também que a posição dos grupos metilo impacta nas ‘propriedades de inverno’ das parafinas ramificadas – as 5-metil iso-parafinas possuem melhores ‘propriedades de inverno’ do que as 2-metil iso-parafinas [130].

Figura 3-14 – Número de cetano e ponto de congelamento vs número de carbonos em parafinas lineares e ramificadas, retirado de [130]



As unidades de hidroprocessamento de duas etapas têm igualmente desempenhado um papel importante no desenvolvimento dos combustíveis de aviação sustentáveis. A Neste e a UOP/ENI desenvolveram

unidades industriais baseadas nessa filosofia, para converter matérias-primas renováveis em querosene de aviação e gásóleo verde [130].

O *jet-fuel* verde produzido a partir da tecnologia da UOP/ENI demonstrou atender a todas as especificações dos combustíveis de aviação derivados de petróleo, como por exemplo o ponto de fulgor, desempenho a baixas temperaturas e a boa estabilidade à oxidação [130].

3.3.2.1 SELEÇÃO DE CATALISADORES

A maioria dos catalisadores comerciais utilizados na produção de combustíveis renováveis foram inicialmente concebidos para processar matérias-primas derivadas do petróleo. Apesar das evoluções observadas, as propriedades dos catalisadores ainda podem de ser melhoradas.

Espera-se que novos catalisadores concebidos para processar óleos vegetais estejam orientados para os seguintes objetivos: (i) elevada atividade de desoxigenação; (ii) minimização de formação de coque; (iii) elevada capacidade de resistência à água; (iv) boa capacidade de regeneração; (v) tolerância a contaminantes químicos e (iv) escalabilidade em ambiente industrial [18].

A seleção dos catalisadores para as unidades de hidrocessamento depende de diversos aspetos entre os quais os seguintes:

- Qual a orientação pretendida para a produção, em particular quais as frações que se pretende otimizar;
- A disponibilidade e qualidade das matérias-primas;
- A arquitetura processual das unidades de hidrocessamento.

No que respeita aos *outputs* da produção, um processo mais orientado para gásóleos privilegia catalisadores de hidrotreatamento, enquanto um processo mais orientado para gasolinas e querosene catalisadores de *hydrocracking*, sendo que os últimos também favorecem a hidroisomerização melhorando a qualidade dos produtos.

No que respeita à disponibilidade e qualidade das matérias-primas, importa enfatizar que estes aspetos impactam não apenas os processos de pré-tratamento, como se poderia pensar. Com efeito, o hidrocessamento permite remover contaminantes como o enxofre (S), o azoto (N) e o oxigénio (O), pelo que a escolha dos catalisadores é relevante.

CATALISADORES PARA HIDROTRATAMENTO

Liu et al. [139] estudaram diversos catalisadores bi-funcionais níquel-molibdênio, suportados em aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), aluminas (Al_2O_3), silicatos (SiO_2) e zeólitos (HZSM-5 e H-Y), no hidroprocessamento de óleos de jatropha, canola e palma.

O NiMo/SiO_2 tendo grande seletividade para gasóleos formou essencialmente n-parafinas ($\text{nC}_{15}\text{-nC}_{19}$), com ‘propriedades de inverno’ pouco interessantes. Os catalisadores suportados em zeólitos - NiMo/H-Y NiMo/HZSM-5 –, em virtude da sua forte acidez, apresentaram uma seletividade elevada para gasolinas (favorecendo craqueamento).

Os catalisadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresentaram boa seletividade para gasóleos, sendo de assinalar que o gasóleo obtido por hidroconversão na presença do $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresentou boas ‘propriedades de inverno’ - converteu parte da fração $\text{nC}_{15}\text{-nC}_{18}$ para isoparafinas.

Veriansyah et al. [129] estudaram diversos catalisadores suportados em alumina e aluminossilicatos - $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ – no hidroprocessamento de óleo de soja. É conhecido que estes suportes, sobretudo os $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, têm moderada acidez, o que é consistente com a elevada seletividade para gasóleos constatada pelos autores.

Os suportes de alumina e de aluminossilicato resultam bem combinados com os metais níquel-molibdênio no hidrotratamento de óleos vegetais [139], tendo neste trabalho o $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ evidenciado uma boa conversão (92,9%) e uma boa produtividade nas frações $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ (64,45 wt.%) [129]. Contudo, o catalisador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou um desempenho ainda melhor na produção de gasóleo verde: conversão 91,9% e produtividade nas frações $\text{C}_{15}\text{-C}_{17}$ de 79,22 wt.%.

Vários autores como Mikulec et al [140], Sotelo-Boyás et al [134] e Hancsók, et al. [141] confirmaram o bom desempenho do catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no hidrotratamento de óleos vegetais. Os sítios metálicos ativos promovem a hidrogenação e a deoxigenação dos triglicéridos e ácidos gordos que, combinado à moderada acidez do suporte de alumina, garante uma elevada seletividade para gasóleos. A baixa propensão para hidroisomerização garante bons índices de cetano, porém, com ‘propriedades de inverno’ medíocres.

O catalisador cobalto-molibdênio suportado em alumina ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi analisado por alguns autores, como Hancsók, et al. [141], Veriansyah et al. [129] e Krár, et al. [142], sendo também uma boa opção para o hidrotratamento de óleos vegetais quando se pretende orientar a produção para gasóleos.

Os catalisadores de platina (Pt) suportados em zeólitos, designadamente os HZSM-5, H-Y e USY, foram também testados por diversos autores, como Murata, et al. [143] e Sotelo-Boyás, et al. [134]. Estes autores dão conta da menor seletividade destes catalisadores para as frações de gasóleos, por via das elevadas atividades de hidrogenação e hidrocraqueamento. Todavia, os gasóleos obtidos têm maior presença de iso-parafinas nas suas composições, melhorando as 'propriedades de inverno' sem prejudicar demasiado os índices de cetano.

CATALISADORES PARA *HYDROCRACKING*

O uso de catalisadores para produção de nafta, através de hidrogenação e craqueamento simultâneo, tem menos expressão na literatura científica do que a produção de diesel ou combustível de aviação sustentável.

É comum os catalisadores adotados no hidrocraqueamento de óleos vegetais envolverem zeólitas, como por exemplo a HZSM-5, que pela sua forte acidez, não só promove o craqueamento dos triglicerídeos até às frações de nafta, como também favorece a isomerização, permitindo melhorar as propriedades dos biocombustíveis.

Charusiri et al. [144] estudaram a hidroconversão catalítica de óleos alimentares usados (OAU), com catalisadores de zeólitos HZSM-5, de zircónio sulfatado e um híbrido de zircónio sulfatado e HZSM-5. Foram adotadas as seguintes condições operacionais: temperaturas entre 380 a 430°C; pressões de hidrogénio entre 1,0 a 2,0 MPa e tempos de reação entre 45 a 90 minutos.

Todos os catalisadores adotados permitiram hidrotratamento e craqueamento simultâneo, notando-se, em particular no HZSM-5 e no híbrido, que o aumento das temperaturas e dos tempos de reação favoreceram a produtividade das frações mais ligeiras. A pressão de hidrogénio foi menos impactante para a composição da produção em todos os catalisadores. A maior fração de naftas (26,57 wt.%) obteve-se com o catalisador híbrido a 430°C e 1,0 MPa.

Sang et al. [145] também estudaram catalisadores zeólitos HZSM-5 (microporosos), MCM-41 (mesoporosos) e compósitos micromesoporosos, para a hidroconversão de óleo de palma em biocombustíveis, procurando analisar o efeito da porosidade e da força ácida no processo. Os ensaios foram realizados num reator de leito fixo à pressão atmosférica e a 450°C.

Obtiveram-se frações de gás, gasolinas, querosene e gasóleos, com predominância para as gasolinas, evidenciando hidrotratamento e craqueamento simultâneo. A melhor conversão foi de 99,2% com o catalisador compósito micromesoporoso, e a melhor produtividade na fração de gasolinas foi de 49,3 wt.% com o catalisador HZSM-5.

Barrón et al. [146] estudaram catalisadores de carboneto de níquel-molibdênio e de níquel-tungstênio, de platina (Pt), suportados em sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-15-P, bem como com a matriz SBA-15 impregnada de ácido tríflico. Os testes foram realizados com óleo de cártamo, a 340°C, a 0,98 MPa e num processo *batch* com tempo de reação de 3 horas.

Observou-se a ocorrência de hidrotratamento e craqueamento simultâneo, com maior incidência para o processo catalisado com ácido trifluorometanosulfônico (ou ácido tríflico), o qual obteve produtividades das frações de nafta e gases superiores a 30 wt.% e 15 wt.%, respetivamente, demonstrando a forte influência da atividade ácida no craqueamento das cadeias do óleo de cártamo.

Nasikin et al. [147] testaram um catalisador de NiMo suportado num zeólito (tipo Clinoptilolite), orientado para craqueamento catalítico e hidrogenação, para produzir biocombustíveis a partir de óleo de palma. Foi implementado um processo descontinuo (*batch*), com hidrogénio à pressão atmosférica, temperaturas entre 300 e 320 °C e tempos de reação entre 1 e 2 horas. Obteve-se gasolina (C₈ - C₁₀) com rendimento volumétrico de 11,93%.

Existem poucos estudos publicados na literatura científica relativamente a processos catalíticos de *hydrocracking* e hidroisomerização, numa única etapa. Kikhtyanin et. al. [148] [149] estudaram os silicoaluminofosfatos microporosos (SAPO), referindo que os catalisadores Pt/SAPO-11, Pt/SAPO-31 e Pd/SAPO-31 possuem atividade ácida adequada à hidroisomerização, dando origem a iso-parafinas ramificadas com grupos metilo.

O catalisador NiMo/Al₂O₃-SiO₂ também permite numa única etapa hidrogenar cadeias insaturadas de óleos vegetais, hidrodessoxigenar para obter propano e n-parafinas, craquear e isomerar para hidrocarbonetos ligeiros de boa qualidade [130].

As tabelas seguintes resumem um trabalho de revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis, que complementa as considerações apresentadas anteriormente sobre a seleção de catalisadores para hidrotratamento, *hydrocracking* e hidroisomerização de matérias renováveis.

Tabela 3-5 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis

Feedstock (gordura ou óleo)	Tipo de reator	Catalisador	Fração H ₂ /feed	Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	LHSV [h ⁻¹]	Tempo de reação [h]	Resultados obtidos	Ref.
Óleos de jatropha, canola, e palma	Leito fixo	NiMo/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ NiMo/SiO ₂ NiMo/γ-Al ₂ O ₃ NiMo/H-Y NiMo/HZSM-5	800 Nm ³ /m ³	350	4,0	7,6	---	Conversão: 100% Produtividade em hidrocarbonetos líquidos: 81,4 – 83,5 wt. %	[139]
Óleo de jatropha, e outros óleos vegetais	Leito fixo (batch)	Pt/HZSM-5 Pt-Re/HZSM-5 Pt/USY Rácio Catalisador/óleo: 0,2-1,0 wt	---	270	6,5	---	12	Conversão: 100% (valor máximo) Produtividade nas frações C ₁₀ -C ₂₀ : 90 wt. %	[143]
Óleo de soja	Leito fixo (batch)	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ Pd/γ-Al ₂ O ₃ CoMo/γ-Al ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Pt/γ-Al ₂ O ₃ Ru/γ-Al ₂ O ₃ Rácios catalisador/óleo: 0,044 (e 0,088) wt	---	400	9,2	---	2	Conversão: 92,9% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₈ : 64,45 wt. % Conversão: 91,9% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₇ : 79,22 wt. % Conversão: 78,9% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₇ : 33,67 wt. % Conversão: 60,8% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₇ : 39,24 wt. % Conversão: 50,8% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₇ : 37,71 wt. % Conversão: 39,7% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₈ : 32,00 wt. %	[129]
Óleo de soja (e trioleína)	batch	Ni-Al/LDH Ni-Mg-Al/LDH Mg-Al/LDH Ni/Al ₂ O ₃ Autoclave agitado mecanicamente - a 1000 rpm -, usando os catalisadores em pó (com tamanho de partícula <150 μm)	---	350	0,7	---	4	Conversão: 74% Produtividade nas frações C ₈ -C ₁₇ : 52,90 wt. % Conversão: 49% Produtividade nas frações C ₁₈ +: 54,10 wt. % Conversão: 72% Produtividade nas frações C ₈ -C ₁₇ : 47,80 wt. % Conversão: 68% Produtividade nas frações C ₁₈ +: 51,20 wt. %	[150]

Tabela 3-6 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis (cont.)

Feedstock (gordura ou óleo)	Tipo de reator	Catalisador	Fração H ₂ /feed	Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	LHSV [h ⁻¹]	Tempo de reação [h]	Resultados obtidos	Ref.
Óleos de colza, palma, girassol e banha	Leito fixo	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	250	330-350	3,0-4,5	0,6 0,8 1,0	---	Conversão: 93,5% Produtividade nas frações nC ₁₅ -nC ₁₈ : 91,06 wt.%	[140]
			500					Conversão: 89,0% Produtividade nas frações nC ₁₅ -nC ₁₈ : 90,69 wt.%	
			1000					Conversão: 91,1% Produtividade nas frações nC ₁₅ -nC ₁₈ : 84,05 wt.%	
			Nm ³ /m ³					Conversão: 92,1% Produtividade nas frações nC ₁₅ -nC ₁₈ : 82,11 wt.%	
Óleo de colza	Batch	NiMo/Al ₂ O ₃	---	300-400	5,0-11,0	---	3	Produtividade nas frações C ₅ -C ₂₂ : 70~80 wt.%	[134]
		Pt/H-Y Pt/HZSM-5						Produtividade nas frações C ₅ -C ₂₂ : 20~40 wt.%	
Óleo de girassol	Leito fixo	Não especificado <i>Sulfided catalyst</i>	1000 g/Nm ³ ; <i>feed flow</i> = 49 g/h; <i>H₂ flow</i> = 0.049 Nm ³ /h;	360-420	18	---	---	Produtividade em hidrocarbonetos líquidos: 19,8 – 64,7 wt. % Produtividade nas frações nC ₁₇ -nC ₁₈ : 4,60 – 51,20 wt. % Melhores resultados a 360°C	[151]
Óleos de girassol e colza	Leito fixo	CoMo/ γ-Al ₂ O ₃	450 Nm ³ /m ³	360-380	6-8	1,0-2,0	---	Conversão: 80,4 – 99,8% Produtividade em hidrocarbonetos líquidos: 39,3 – 71,5 wt. %	[141]
		NiMo/ γ-Al ₂ O ₃ NiW/ γ-Al ₂ O ₃						Melhores resultados com óleo de girassol e com CoMo/ γ-Al ₂ O ₃ Conversão: 94,0 – 99,8% Produtividade em hidrocarbonetos líquidos: 63,1 - 71,5 wt. %	
Óleo de girassol	Leito fixo	NiMo/Al ₂ O ₃ -F	500 Nm ³ /m ³	350-370	2-4	1,0	---	Produtividade em hidrocarbonetos líquidos (C ₁₅ -C ₁₈): 73,2-75,6 wt. %	[133]
Óleo de girassol	Leito fixo	CoMo/Al ₂ O ₃	500-600 Nm ³ /m ³	380	4-6	1,0	---	Conversão: 100% Produtividade em hidrocarbonetos líquidos (C ₁₅ -C ₁₈): 73,7-73,9 wt. %	[142]
Óleo de girassol	Leito fixo	Pd/SAPO-31	1000 Nm ³ /m ³	310-360	2	0,9-1,2	---	Conversão: ~100% Produtividade nas frações C ₁₇ -C ₁₈ : 75,0~80,0 wt. %	[152]

Tabela 3-7 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidrotratamento para produção de biocombustíveis (cont.)

Feedstock (gordura ou óleo)	Tipo de reator	Catalisador	Fração H ₂ /feed	Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	LHSV [h ⁻¹]	Tempo de reação [h]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de cártamo	batch	CNiMo/SBA-15 CNiMo/SBA-15-P CNiW/SBA-15 CNiW/SBA-15-P Pt/SBA-15 Pt/SBA-15-P Ácido trifílico/SBA-15 Rácio Catalisador/óleo: 0,0025 wt	---	340	0,98	---	3	Hidrotratamento + craqueamento O catalisador Ácido trifílico/SBA-15 c/ maior seletividade para naftas (C ₅ -C ₉) (>30 %wt) Os catalisadores CNiW/SBA-15-P e Pt/SBA-15-P c/ maior seletividade para gasóleos (C ₁₅ -C ₂₃), mas conversão mais baixa – ácidos gordos residuais entre 30~70 %wt.	[146]
Óleo de palma	batch	NiMo/zeólito (tipo <i>klinoptilolite</i>) Rácio Catalisador/óleo: 0,0133 wt	---	300-320	0,1013 (atm)	---	1-2	Hidrotratamento + craqueamento Produtividade em biogasolina (C ₈ -C ₁₀): 11,93 wt. %	[147]
Óleo de palma	Leito fixo	HZSM-5 MCM-41 (mesoporoso) zeólito composto micromesoporoso	---	450	0,1013 (atm)	---	2,5 h ⁻¹ WHSV*	Hidrotratamento + craqueamento c/ HZSM-5 Conversão: 96,9% Produtividades em (i) gás: 17,5; (ii) gasolina: 44,6; (iii) querosene 19,6; gasóleo 6,7 wt. %	[145]
Óleo alimentar usado	Leito fixo	Ru/SiO ₂ Ru/H-Y Ru/Al ₁₃ -Mont	400 Nm ³ /m ³	350	2,0	15,2	---	Conversão: 100% Produtividade em (i) hidrocarbonetos líquidos (C ₅₊): 82,1 – 84,0 wt.%; (ii) GPL: 4,8 – 5,6 wt. %. Ru/H-Y promove hidrotratamento + craqueamento	[153]
Óleo alimentar usado	batch	HZSM-5 Zr híbrido	---	380-430	1-2	---	0,75-1,5	Hidrotratamento + craqueamento Produtividade em (i) hidrocarbonetos líquidos (C ₅₊): 69,94-86,11 wt. %; (ii) C ₁ -C ₄ : 13,46-28,66 wt. %.	[144]
Óleo alimentar usado	Leito fixo	Não especificado Hidrotratamento	710 Nm ³ /m ³	330-398	8,3	1,0	---	Conversão dos óleos vegetais: 90%, a 330°C; 70%, a 398°C Produtividade em gasóleos: 90,1 wt. %, a 330°C; 63,5 wt. % a 398°C Produtividade em gasolinas: 0 wt. %, a 330°C; 10,2 wt. % a 398°C	[154]

* Weight Hourly Space Velocity

3.3.2.2 AS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA HIDROPROCESSAMENTO

Durante os últimos 20 anos, várias empresas fornecedoras de tecnologia para a indústria petrolífera têm apostado em desenvolvimentos na produção de biocombustíveis a partir do hidrocessamento de matérias-primas renováveis [130].

A Tabela 3-8 apresenta um resumo, não exaustivo, das tecnologias disponíveis para a produção de biocombustíveis via hidrogenação.

Tabela 3-8 – Resumo de tecnologias disponíveis para produção de biocombustíveis via hidrogenação, adaptado de [16]

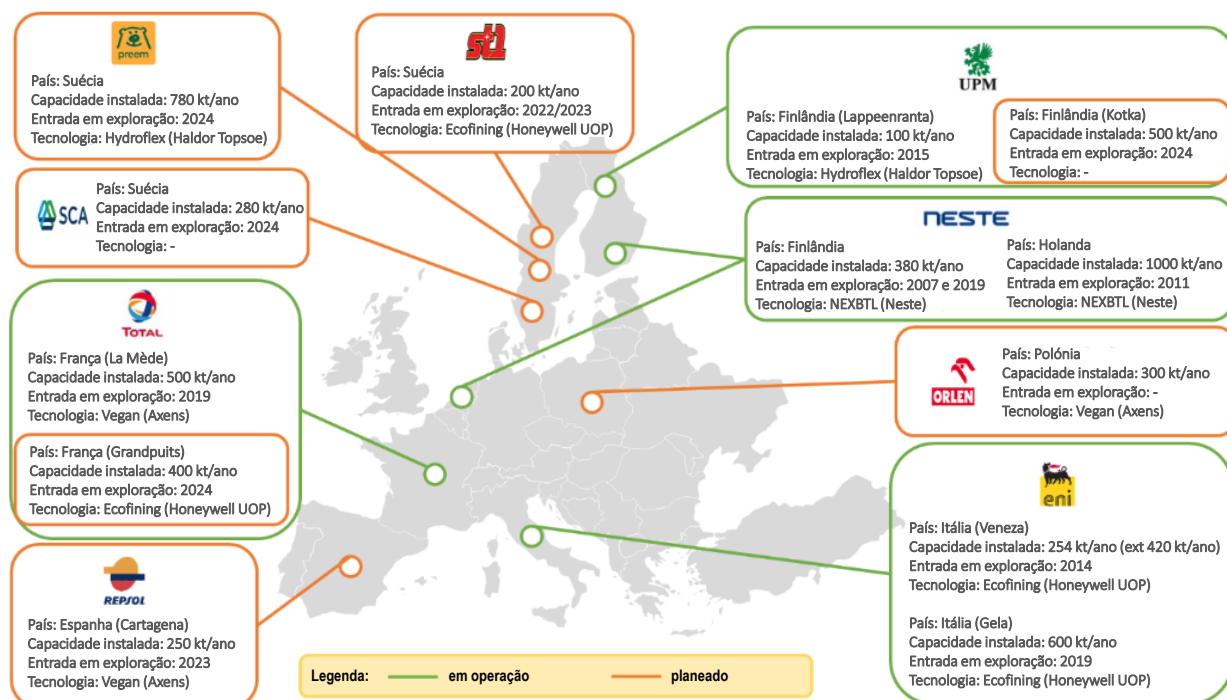
Tecnologia	Processo	Feedstock	Produtos
UOP/ENI (Ecofining®)	Hidrotratamento + Isomerização	Triglicéridos e ácidos gordos livres	Diesel e <i>Jet Fuel</i>
Neste (NExBTL®)	Hidrotratamento + Isomerização	<i>Tall oil</i>	Diesel, <i>Jet Fuel</i> e Propano
Haldor Topsoe (Hydroflex®)	Hidrotratamento + Isomerização	Óleo de palma e gorduras animais	Diesel, <i>Jet Fuel</i>
Axens (Vegan®)	Hidrotratamento + Isomerização	Óleo de palma e gorduras animais	Diesel, <i>Jet Fuel</i> e Gasolinas
Tyson Foods Inc. & Syntroleum Corporation	Hidrotratamento	Gordura animal incluindo sebo de vaca, porco, carneiro e galinha	Diesel, <i>Jet Fuel</i>
Valero Energy Corporation	Hidrotratamento + Isomerização	Óleo alimentar usado e gordura animal	Diesel
Toyota Motor Corporation, Hino Motors, Nippon Oil Corporation	Hidrotratamento	Óleos vegetais	Diesel

De entre as tecnologias apresentadas existem quatro que merecem maior destaque, por terem diversas bio-refinarias presentemente em operação e um portfolio considerável de projetos em carteira, designadamente a Ecofining® da UOP Honeywell/ENI, a NExBTL® da Neste, a Hydroflex® da Haldor Topsoe e a Vegan® da Axens [155].

Refira-se ainda que, no final do ano 2022 (ver Tabela 2-7), já existiam 16 produtores de HVO/HEFA em operação na UE-28, dos quais apenas 6 são bio-refinarias dedicadas. Os restantes 10 produzem biocombustíveis via hidrogenação em refinarias convencionais, coprocessando matéria renovável com derivados de petróleo - normalmente VGO (ou gasóleo de vácuo).

A Figura 3-15 apresenta uma caracterização resumida das bio-refinarias⁵⁴ em operação e planeadas para a UE-28, de onde é notório a importância das tecnologias da UOP/ENI, Neste, Haldor Topsoe e Axens.

Figura 3-15 – Caracterização das bio-refinarias em operação e planeadas na UE-28, retirado de [155]



UOP/ENI (ECOFINING®)

A UOP Honeywell Co., com cerca de um século de experiência em refinação de petróleo, é um dos líderes em tecnologia de produção de biocombustíveis a partir de diversas matérias-primas renováveis [130].

O processo da UOP/ENI (Ecofining®) foi concebido de forma a converter óleos naturais, edíveis e não edíveis, em biocombustíveis de segunda geração. O diesel verde obtido através do processo Ecofining® pode ser utilizado sem qualquer restrição nos motores de combustão interna que presentemente utilizem combustíveis fósseis.

O processo Ecofining® reuniu a UOP e a ENI, tendo a petrolífera italiana convertido refinarias convencionais em bio-refinarias. São exemplos disso as refinarias de Veneza e Gela, ambas em operação em Itália, à qual se juntam mais dois projetos em curso na Europa: a refinaria da Total em Grandpuits [156]– em França – e a refinaria da finlandesa St1 Oy em Gotemburgo [157] – na Suécia -, com entradas em exploração previstas

⁵⁴ Entende-se por bio-refinaria um produtor de biocombustíveis, via hidrogenação, que utiliza essencialmente matéria renovável nos seus processos

para 2024. No início de 2024, a ENI anunciou a intenção de converter a refinaria convencional de Livorno para bio-refinaria, à semelhança de Gela e Veneza [158].

Para além disso, a UOP tem acordos com a China, a Índia e os Emirados Árabes Unidos para projetos de desenvolvimento de biocombustíveis, utilizando o processo Ecofining®, tendo em vista a produção de combustíveis de aviação sustentáveis [130].

Figura 3-16 – Bio-refinaria da ENI, em Gela, Itália, retirado de [159]



As matérias-primas utilizadas no processo Ecofining® podem ser óleos vegetais, óleos alimentares usados e gorduras animais [160].

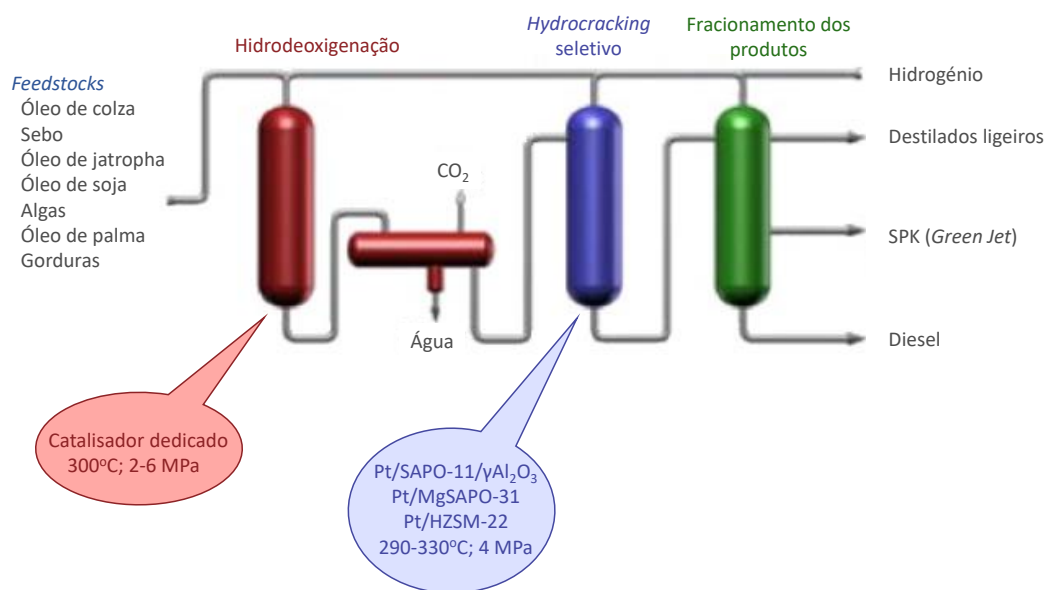
As matérias-primas devem passar por um processo de pré-tratamento que consiste em filtragem (ver 3.2.3), desgomagem (ver 3.2.1) e branqueamento (ver 3.2.2) [160].

O bio-óleo resultante, isento de metais e resíduos sólidos, pode passar para o processo químico, composto por duas etapas: hidrodeoxigenação (que elimina o oxigénio) + isomerização (para transformar n-parafinas em isoparafinas com ‘propriedades de inverno’ adequadas) [160].

O processo Ecofining® tolera bem a presença de ácidos gordos livres (AGL) nos *feedstocks* da primeira etapa, onde ocorre a saturação das cadeias orgânicas dos triglicéridos e dos AGL e a desoxigenação. A desoxigenação ocorre via hidrodeoxigenação e descarboxilação, tornando-se necessário a separação e remoção de água e CO₂ [130] [161].

A Figura 3-17 apresenta o diagrama simplificado do processo UOP/ENI Ecofining®.

Figura 3-17 – Diagrama simplificado do processo UOP/ENI Ecofining®, adaptado de [162]



A Figura 3-17 aponta as condições operatórias e os catalisadores adotados nos reatores de hidroxidação e de *hydrocracking*/isomerização, do processo Ecofining®, de acordo com o apresentado por Long et al. em [163].

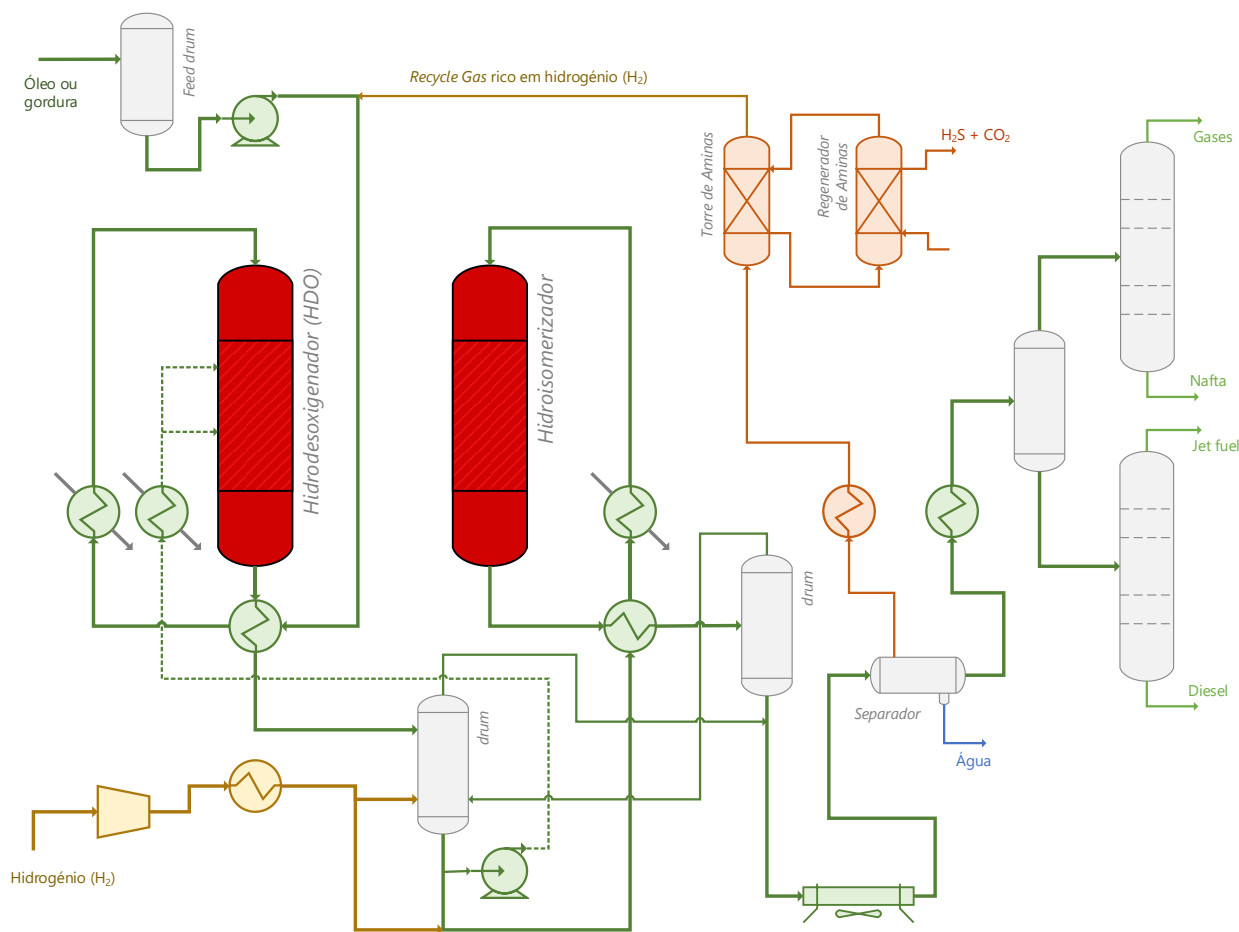
A Figura 3-18 apresenta um diagrama processual de uma unidade Ecofining® da ENI [164], referente a uma das suas bio-refinarias em operação em Itália. Este diagrama é bastante detalhado e inclui os reatores de hidroxidação e de isomerização, a separação de água, CO₂ e H₂S, a remoção dos compostos ácidos CO₂+H₂S, o fracionamento dos biocombustíveis produzidos e os permutadores de calor do processo.

O processo pode ser descrito da seguinte forma:

1. Os óleos e as gorduras são alimentados ao 1.º reator – o ‘Hidroxidador’ –, após receber uma corrente rica em hidrogénio - o *recycle gas*, que recupera o excesso do H₂ nos reatores. Esta corrente é aquecida até à temperatura do 1.º estágio – 300°C (ver Figura 3-17).
2. No primeiro estágio ocorre a saturação dos triglicéridos e AGL e dá-se a desoxigenação, via hidroxidação e descarboxilação.
3. O efluente do ‘Hidroxidador’ (1.º reator) é arrefecido, cedendo calor à corrente que por sua vez alimenta o 1.º reator. Esta corrente segue para o *drum* de recolha do 1.º estágio.
4. No *drum* de recolha do 1.º estágio, o efluente do ‘Hidroxidador’ recebe uma corrente de hidrogénio pressurizado, previamente aquecido, e a fase ligeira do *drum* de recolha do 2.º estágio.

5. No *drum* de recolha do 1.º estágio, separa-se uma fase pesada. Parte da fase pesada é realimentada ao 'Hidrodeoxigenador', após aquecimento prévio, por forma a controlar os tempos de reação. O remanescente da fase pesada, não realimentada ao 'Hidrodeoxigenador', segue para o 2.º estágio.
6. No tanque de recolha do 1.º estágio, separa-se uma fase ligeira que faz *by-pass* ao 2.º estágio. Note-se que esta fase ligeira, rica em gases - com CO₂ e propano - não é passível de isomerizar.
7. A fase pesada que sai do 1.º estágio é aquecida até à temperatura do 2.º estágio – 290-330°C (ver Figura 3-17) – e alimenta o 'Hidroisomerizador'.
8. No 'Hidroisomerizador' ocorre conversão de n-parafinas para iso-parafinas, ocorrendo simultaneamente o craqueamento de algumas moléculas mais pesadas.
9. O efluente do 'Hidroisomerizador' (2.º reator) é arrefecido, cedendo calor à corrente que por sua vez alimenta o 2.º reator. Esta corrente segue para o *drum* de recolha do 2.º estágio.
10. No *drum* de recolha do 2.º estágio, separa-se uma fase pesada que segue para retificação/fracionamento e uma fase ligeira que re-alimenta o *drum* de recolha do 1.º estágio.
11. A corrente com o efluente do 2.º estágio + a fase ligeira do *drum* de recolha do 1.º estágio (que faz *by-pass* ao 2.º estágio) é a arrefecida e segue para um separador.
12. No separador é removida a água (proveniente da hidrodeoxigenação) em fase líquida e, em fase gasosa, os componentes mais voláteis: o CO₂ (proveniente da descarboxilação), o H₂S (proveniente da hidrogenação do enxofre), o excesso de hidrogénio dos processos de hidroconversão e, eventualmente algum metano e monóxido de carbono. Do separador sai também uma corrente com uma mistura de biocombustíveis que vai para fracionamento.
13. Os voláteis CO₂ + H₂S + H₂ retirados do separador passam por uma unidade de remoção de compostos ácidos - torre de aminas c/ regeneração – e a *recycle gas* retorna ao 1.º estágio.
14. A corrente de biocombustíveis que vai para fracionamento passa por um *splitter* que separa os destilados ligeiros (gases e naftas) dos destilados médios (*Jet fuel* e diesel). Essas correntes seguem para colunas de onde saem frações compatíveis com os GPL, as gasolinas, o *jet fuel* e o diesel.

Figura 3-18 – Diagrama processual da unidade de hidroprocessamento – processo UOP/ENI Ecofining® -, adaptado de [164]



Numa análise do ciclo de vida reportada num estudo de 2009 [165], o diesel renovável produzido pelo processo Ecofining® foi considerado económica e ambientalmente competitivo com a produção de biodiesel.

NESTE (NEXBTL®)

A Neste Oil Co. é o maior produtor mundial de diesel verde e combustível de aviação sustentável, com uma capacidade anual de 3,0 milhões de toneladas [163]. Na Europa dispõe de bio-refinarias em operação na Holanda e na Finlândia (ver Figura 3-15). Fora de Europa opera uma bio-refinaria de grande capacidade 800 kton/ano em Singapura [166].

Figura 3-19 – Bio-refinaria da Neste, Roterdão, Holanda, retirado de [167]



A Neste desenvolveu uma tecnologia capaz de produzir diesel de elevada qualidade a partir de óleos vegetais e gorduras animais - o processo NExBTL® - com poupanças de emissões de CO₂ de 40-80% no ciclo de vida, dependendo da matéria-prima [130].

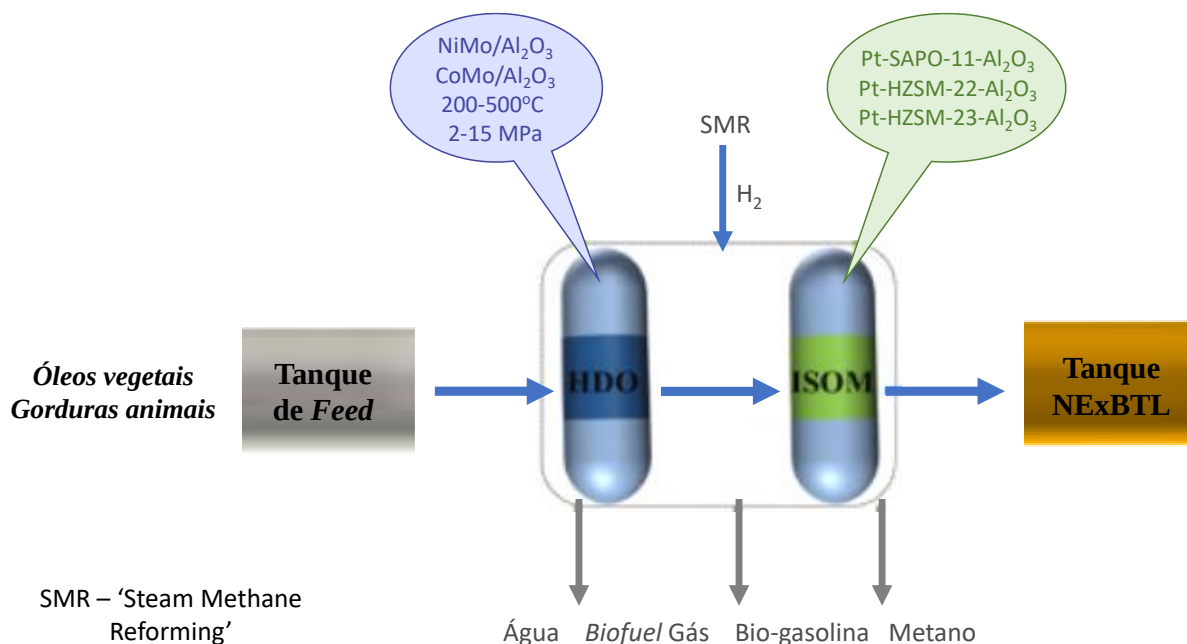
As matérias-primas devem ser pré tratadas antes de alimentarem a unidade de hidroconversão, sendo sujeitas a processos mecânicos de filtragem, desgomagem e branqueamento [163]. O hidrogénio que alimenta o processo NExBTL® resulta da reforma do metano (SMR – *Steam Methane Reforming*) [163].

O processo NExBTL® faz a hidroconversão em duas etapas, com hidroxigenação + isomerização. Na hidroxigenação dá-se a conversão dos triglicéridos e AGL em parafinas lineares e na hidroisomerização é promovido o melhoramento das propriedades dos biocombustíveis obtidos. Esse melhoramento decorre por craqueamento de frações mais pesadas e conversão de n-parafinas para iso-parafinas, resultando em diesel e *jet* com melhores 'propriedades de inverno' [130].

Long et al. em [163] indicam os catalisadores adotados no processo NExBTL®: na hidroxigenação os catalisadores bi-funcionais de níquel-molibdénio ou cobalto-molibdénio suportados em alumina - NiMo/Al₂O₃ ou CoMo/Al₂O₃ – e na isomerização os catalisadores de platina suportados em zeólitos, com elevada atividade ácida - Pt-SAPO-11- Al₂O₃; Pt-HZSM-22- Al₂O₃; Pt-HZSM-23- Al₂O₃.

A Figura 3-20 apresenta um esquema simplificado do processo NExBTL®.

Figura 3-20 – Esquema simplificado do processo NExBTL®, retirado de [163]



Os testes da Neste, juntamente com os realizados por fabricantes de automóveis, demonstram que diesel verde resultante do processo NExBTL® tem um elevado desempenho, designadamente: (i) um número de cetano entre 84 e 99 e (ii) um valor baixo para o ponto de turvação (até -30°C), permitindo que o diesel verde da NExBTL® seja usado durante todo o ano, mesmo nos estados mais frios – por exemplo nos países nórdicos e na América do Norte (Canadá) [130].

Figura 3-21 – Análise de ‘propriedades de ‘inverno’, retirado de [168]



HALDOR TOPSOE (HIDROFLEX®)

Haldor Topsoe, uma empresa dinamarquesa direcionada para a concepção de catalisadores, também desenvolveu uma tecnologia de hidroconversão – a Hidroflex® –, para a produção de diesel verde e combustível de aviação sustentável a partir de *tall-oil* [130].

O *tall-oil* é um líquido viscoso de cor escura, amarelada, composto por uma mistura de ácido abiético (*rosin acid*), álcoois de alto peso molecular, ácidos gordos, esteróis e algumas substâncias formadas por cadeias alquílicas [169].

Em contraste com outras matérias-primas utilizadas para a produção de diesel renovável, o *tall-oil* é uma matéria que não entra na cadeia alimentar humana e, portanto, não levanta problemas relativamente à escassez global de alimentos [130].

O grupo UPM-Kymmene Corp, dedicado principalmente à exploração de recursos florestais e com atividade na área da bio-energia [170], comissionou em 2014 a fábrica de Lappeenranta, a primeira unidade baseada na tecnologia Hidroflex®. A Topsoe está envolvida na construção de outra bio-refinaria na Europa, em Gotemburgo na Suécia, para a Preem [171], cuja entrada em exploração está prevista para o ano de 2024 (ver Figura 3-15).

Figura 3-22 – Bio-refinaria da UPM, Lappeenranta, Finlândia, retirado de [172]



A tecnologia Hidroflex® pode ser implementada com diversas variantes designadamente, (i) com o processo orientado para hidroxigenação, com produção de diesel verde unicamente, ou (ii) com o processo orientado para hidroxigenação e *hydrocracking*, para produção de diesel e *jet fuel* renováveis [118]. A tecnologia Hidroflex® incorpora sempre uma unidade de *dewaxing* (ou isomerização), com a

finalidade de evitar a formação de cristais de cera a baixas temperaturas, o que se consegue convertendo n-parafinas em iso-parafinas [173].

A tecnologia Hidroflex® pode ainda processar matérias-primas com teores de enxofre elevados, com um acréscimo de CAPEX de 35% face às unidades concebidas para processamento em modo 'sour', tendo estas unidades equipamento para segregar e tratar o H₂S [118].

Figura 3-23 – Diagramas simplificados do processo HydroFlex®, retirado de [118]



Diagrama simplificado do processo HydroFlex™ em modo 'sour'

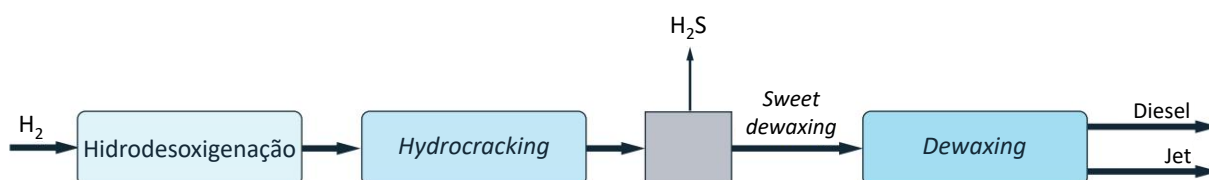


Diagrama simplificado do processo HydroFlex™ em modo 'sweet'

O hidrogénio que alimenta as unidades Hidroflex® pode ser obtido de fontes renováveis, designadamente através do processo H2brigde® patenteado igualmente pela Haldor Topsoe [174].

A tecnologia Hidroflex® foi uma adaptação da tecnologia HydroTech® (ver Figura 3-24), concebida para o hidrotratamento de gasóleo de vácuo, sendo do ponto de vista conceptual bastante semelhante [175].

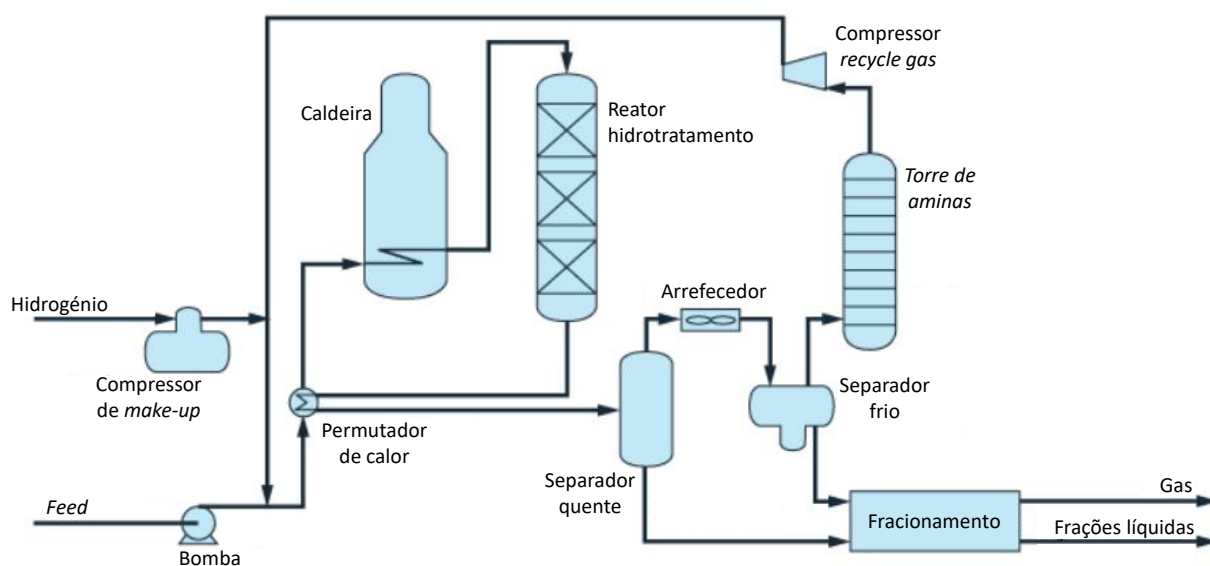
O processo HydroTech®, descrito para matérias-primas renováveis, poderia ser descrito da seguinte forma:

1. As matérias-primas são misturadas com uma corrente rica em hidrogénio - o *recycle gas*, que recupera o H₂ em excesso no processo, após *make-up* para compensar o H₂ consumido. Esta corrente é aquecida até à temperatura do reator de hidrotratamento.
2. No reator de hidrotratamento ocorre a saturação dos triglicéridos e AGL e dá-se a desoxigenação.
3. O efluente do reator de hidrotratamento é arrefecido, cedendo calor à corrente que por sua vez alimenta esse reator. Esta corrente segue para um *drum* de recolha.
4. No *drum* de recolha, separa-se uma fase pesada que segue para fracionamento (ou, no caso do Hidroflex®, para um hidroisomerizador) e uma fase ligeira com os componentes voláteis: o CO₂ (proveniente da descarboxilação), o H₂S (proveniente da hidrogenação do enxofre), o excesso de

hidrogénio dos processos de hidroconversão e, eventualmente algum metano e monóxido de carbono. No caso do Hidroflex® seria ainda removida a corrente a água (proveniente da hidrodeoxigenação) em fase líquida.

- Os voláteis $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ retirados do separador passam por uma unidade de remoção de compostos ácidos - torre de aminas c/ regeneração – e a *recycle gas* vai re-alimentar o processo.

Figura 3-24 – Diagrama processual de uma unidade de hidrotratamento - HydroTech® -, retirado de [175]



AXENS (VEGAN®)

O Grupo francês Axens encontra-se posicionado há mais de 40 anos na área da bioenergia [176], tendo desenvolvido tecnologias para a conversão de matéria renovável em biocombustíveis, entre as quais o processo Vegan®, cuja primeira implementação na Europa ocorreu através da conversão da refinaria da Total, em La Mède [177], para bio-refinaria, com entrada em exploração em 2019.

A Axens encontra-se com outros projetos em andamento, designadamente em Espanha, na refinaria de Cartagena da Repsol [178], tendo também um acordo com a PKN Orlen para desenvolvimentos industriais na Polónia baseados na tecnologia Vegan® [179] (ver Figura 3-15).

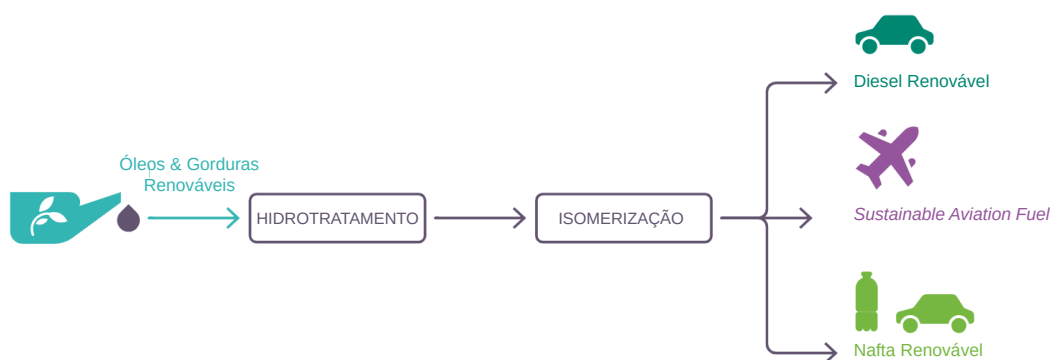
Figura 3-25 – Bio-refinaria da Total, La Mède, França, retirado de [177]



O processo Vegan® permite processar diversas matérias-primas, óleos vegetais, óleos alimentares usados, gorduras animais, etc., podendo ser implementado em unidades dedicadas (*'stand alone'*) ou conversões (*'revampings'*) [180].

Do ponto de vista conceptual, o processo Vegan® tem muitas semelhanças aos outros processos patenteados, referidos anteriormente. A hidroconversão é baseada em duas etapas - hidrotratamento + isomerização –, produzindo frações de diesel, nafta e SAF (*Sustainable Aviation Fuel*), para além de propano [180].

Figura 3-26 – Esquema do processo Vegan®, retirado de [180]

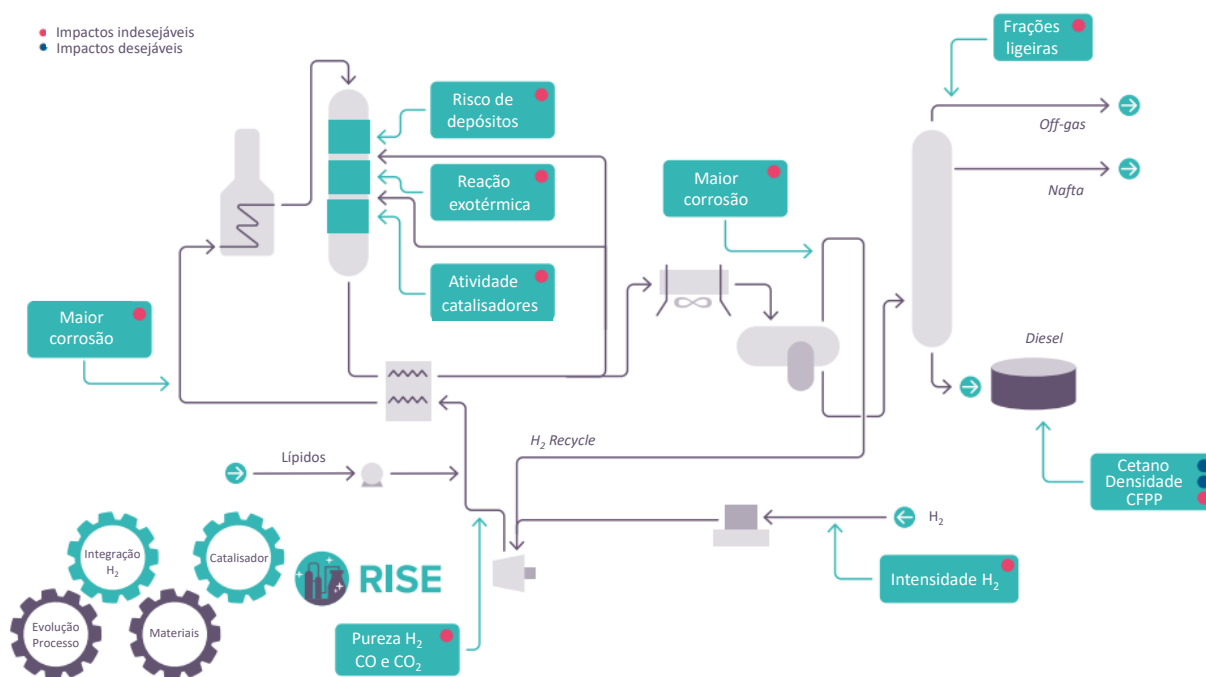


O Grupo Axens está também orientado para a conversão de refinarias convencionais em bio-refinarias – através da *RISE™, Revamps Integrated Solutions Enterprise* –, modificando as unidades existentes de hidrotratamento para conversão de matérias-primas renováveis em biocombustíveis [181].

A Figura 3-27 apresenta um esquema processual de um *revamping* proposto pela RISE™, utilizando a abordagem do processo Vegan® [181].

Esta proposta é quase idêntica ao processo HydroTech®, apresentado anteriormente (ver Figura 3-24), com a diferença de o *recycle gas* não ser recondicionado, ou seja, não é implementada a remoção do H₂S.

Figura 3-27 – Esquema processual de um *revamping*, utilizando a abordagem do processo Vegan®, adaptado de [181]



A RISE™ aponta como vantagens da conversão de refinarias convencionais para bio-refinarias a qualidade do diesel (número de cetano e densidade) e como desvantagens as seguintes:

- a maior acidez das matérias-primas e da corrente de *recycle gas*;
- a maior necessidade de hidrogénio;
- a contaminação do *recycle gas* com monóxido e dióxido de carbono - descarbonilação e descarboxilação;
- o risco de depósitos e perda de atividade dos catalisadores;
- a reação de hidrodeoxigenação ser exotérmica;
- a formação de destilados ligeiros (gases);
- as 'propriedades de inverno' do diesel.

OUTROS PROJETOS

Para além das referidas, existem muitas iniciativas que merecem destaque, como por exemplo a *joint venture* entre a Tyson Foods, Inc. e a Syntroleum Corporation – a Dynamic Fuels –, para o desenvolvimento de tecnologia para a produção de biocombustíveis [130].

A Dynamic Fuels abriu uma unidade industrial em Geismar, Los Angeles, para a produção de diesel renovável por meio de hidrotratamento a partir de gorduras animais não alimentares [182]. A gordura animal inclui sebo bovino, banha de porco e gordura de frango [130].

A Syntroleum reclama que pegada de carbono do diesel renovável produzido é 75% menor do que a do diesel fóssil [130]. A fábrica foi projetada para produzir aproximadamente 220 kton/ano de diesel verde⁵⁵.

Figura 3-28 – Dinamic Fuels LLC [182]



A Diamond Green Diesel, uma *joint venture* entre a Valero Energy Corp. e a Darling International [130], construiu uma bio-refinaria no complexo de St. Charles em Norco – Louisiana –, para converter óleo alimentar usado e gordura animal em diesel verde, por meio de processos de hidrogenação e isomerização.

A bio-refinaria da Diomand Green Diesel em Norco tem uma capacidade de produção de 3500 kton/ano⁵⁶, fazendo da companhia a segunda maior produtora mundial de biocombustíveis e a maior dos EUA [183]. A esta juntar-se-á a curto prazo outra unidade de grande capacidade em Port Arthur, no Texas [184].

A Diamond Green Diesel desenvolveu tecnologias próprias e adotou, também, a tecnologia Ecofining da UOP/ENI no reforço de capacidade das suas unidades industriais [185].

⁵⁵ 75 milhões de galões de diesel renovável por ano [182].

⁵⁶ 1,2 bilhões de galões de diesel renovável por ano.

Figura 3-29 – Diamond Green Diesel [184]



A Toyota Motor Corporation (TMC), a Hino Motors, o Governo Metropolitano de Tóquio e a Nippon Oil Corporation (NOC) iniciaram um projeto conjunto com o objetivo de comercializar o que designaram de diesel biohidrofinado (BHD), um combustível renovável de segunda geração produzido pela hidrogenação de óleo vegetal [130].

A ExxonMobil patenteou a EMRD® (*ExxonMobil Renewable Diesel*) para produzir biocombustíveis, via hidroxidação + isomerização seletiva, anunciando em 2023 a construção de uma grande bio-refinaria no Canadá [186] [187].

3.3.3 COPROCESSAMENTO

A produção de biocombustíveis em refinarias convencionais, com as matérias-primas renováveis coprocessadas juntamente com derivados do petróleo, é também um tema de grande relevância, sendo de assinalar que em finais de 2022 estavam identificadas no *Biofuels Annual 2023* um total de 10 refinarias a produzir HVO/HEFA com matéria-prima renovável coprocessada (ver Tabela 2-7).

Importa sobretudo reconhecer que, apesar de se pretender progressivamente eliminar o petróleo do *mix* energético, esta abordagem é uma das formas de, numa fase transitória, contribuir para a descarbonização do setor dos transportes e da indústria.

3.3.3.1 CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA REFINAÇÃO DO PETRÓLEO BRUTO

Para melhor se caracterizar a produção de biocombustíveis via coprocessamento - termo simplificado -, importa descrever de forma muito sucinta os processos que integram o *layout* de uma refinaria convencional de petróleo, bem como em que processos é possível integrar *feedstocks* de matéria-prima renovável.

Uma refinaria é uma unidade industrial de grande complexidade, com processos de separação, tratamento e conversão de produtos intermédios e acabamento/melhoramento das propriedades dos produtos finais. A Figura 3-30 apresenta a vasta quantidade de processos industriais que fazem parte do *layout* de uma refinaria de petróleo bruto convencional.

Figura 3-30 – Listagem dos processos de separação, tratamento, conversão e acabamento que integram o *layout* de uma refinaria convencional de petróleo



São descritos seguidamente os seguintes conjuntos de processos:

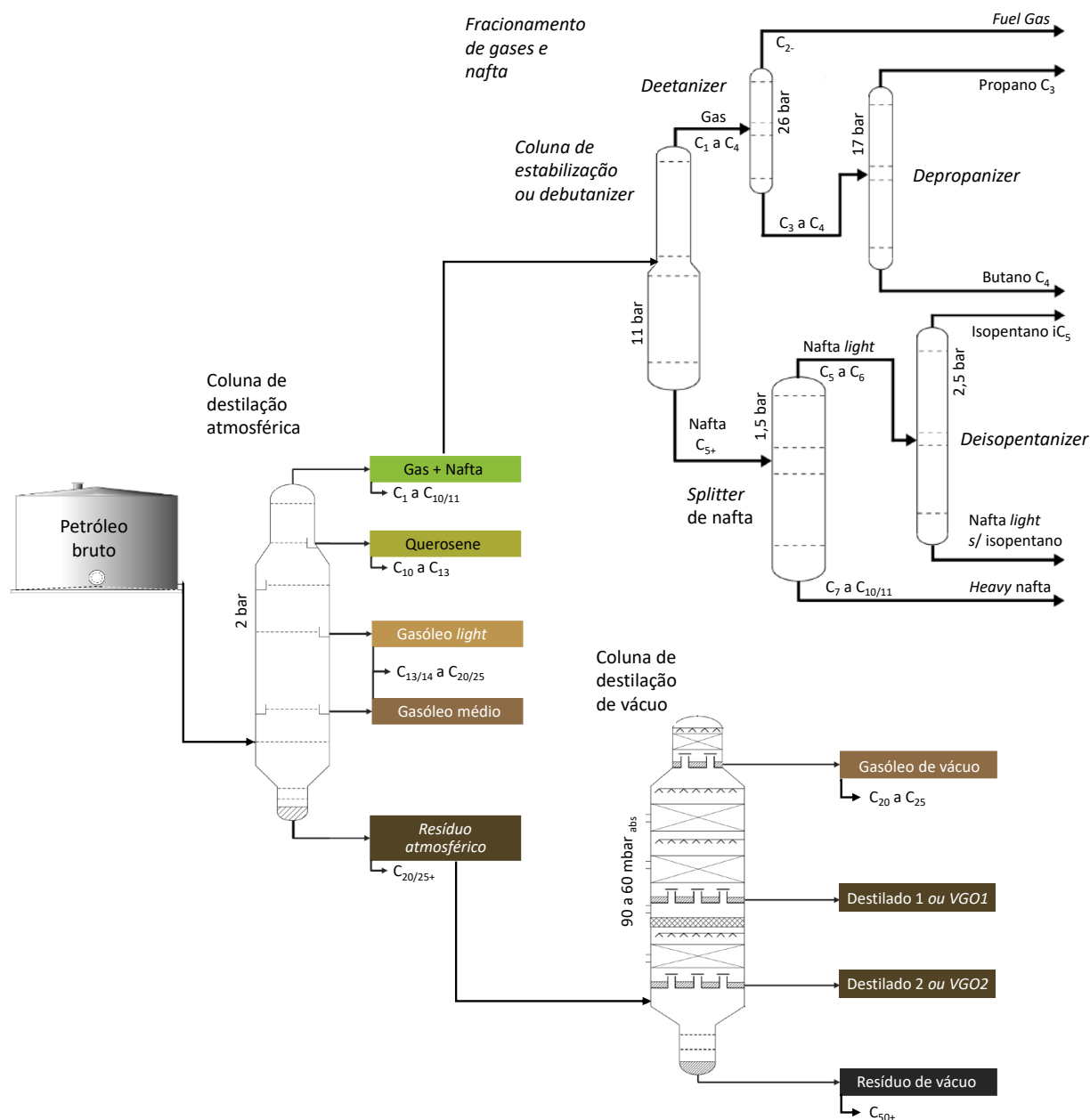
- o fracionamento inicial, que inclui a separação das frações principais do 'barril' de petróleo por destilação;
- os processos de melhoramento das propriedades das gasolinas, jet fuel e gasóleo;
- os processos de tratamento e conversão de destilados pesados para destilados médios e ligeiros;

FRACIONAMENTO INICIAL

O petróleo bruto é geralmente dividido em 11 frações, as quais são caracterizadas pelo número de 'carbonos' das moléculas que as constituem e respetivas volatilidades - ou intervalos de pontos de ebulição. Conforme se referiu, a separação das principais frações do petróleo bruto ocorre por destilação, nas colunas de destilação atmosféricas, colunas de destilação de vácuo e nas unidades de fracionamento de

gases e naftas. A Figura 3-31 descreve de forma ilustrativa as unidades onde se processa o ‘fracionamento inicial’.

Figura 3-31 – Fracionamento inicial: coluna de destilação atmosférica, coluna de destilação de vácuo e unidade de fracionamento de gases e naftas, adaptado de [188] [189]



A primeira etapa do ‘fracionamento inicial’ é a unidade de destilação atmosférica. O petróleo bruto é alimentado à coluna de destilação atmosférica a uma temperatura entre 360~380°C, sendo tratado previamente no *desalter*, para lhe retirar os sais minerais – sobretudo cloretos NaCl, MgCl₂, CaCl₂ [188]. O

aquecimento é realizado em permutadores de calor, com integração e recuperação térmica (30~50%), e em fornalhas atmosféricas (50-70%) que consomem *fuel gas* [188].

A coluna de destilação atmosférica separa os destilados ligeiros (naftas+gases), os destilados médios - querosene, gasóleo *light* e gasóleo médio - e retira pela base o resíduo atmosférico. Os destilados médios saem em andares diferentes na coluna de destilação atmosférica.

O resíduo da separação atmosférica alimenta seguidamente a coluna de destilação a vácuo, que trabalha a uma pressão muito baixa – entre os 60 a 90 mbar de pressão absoluta – com o intuito de separar mais frações do resíduo atmosférico [188]. O resíduo atmosférico é aquecido numa fornalha até aos 390°C, antes de alimentar a coluna de destilação de vácuo. Desta coluna são separadas as frações de gasóleo pesado, VGO (*Vacuum Gas Oil*) – VGO1 e VGO2 – e o resíduo de vácuo [188].

Os destilados ligeiros são alimentados à unidade de fracionamento de gases e nafta de onde são separadas seis frações: o *fuel gas* (C₁-C₂), o propano, o butano, o isopentano (iC₅), as naftas ligeiras (nC₅ e C₆) e as naftas pesadas (C₇-C_{10/11}) [188]. A separação destas 6 frações é essencial uma vez que terão destinos e processamentos diferentes para satisfazer as especificações do(s) mercado(s) de destino.

MELHORAMENTO DAS FRAÇÕES DE NAFTA PARA A POOL DE GASOLINAS

Conforme referido são retiradas três frações de naftas das unidades de fracionamento de destilados ligeiros: o isopentano (iC₅), as naftas ligeiras (nC₅ e C₆) e as naftas pesadas (C₇-C_{10/11}).

O isopentano (iC₅) é um componente não melhorável no que respeita ao índice de octano (IO), ou seja, não requer tratamento adicional e pode ser acrescentado aos inventários da *pool* de gasolinas.

Já as frações de naftas ligeiras (nC₅ e C₆) e de naftas pesadas (C₇-C_{10/11}), com IO entre os 60~80 e entre os 20~50, respetivamente, não estão em condições de serem adicionadas à *pool* de gasolinas, cujos IO para o mercado europeu está entre os 95~98 [190]. Note-se, porém, que as frações de naftas ligeiras (nC₅ e C₆) podem ser direcionadas como matérias-primas para a indústria petroquímica.

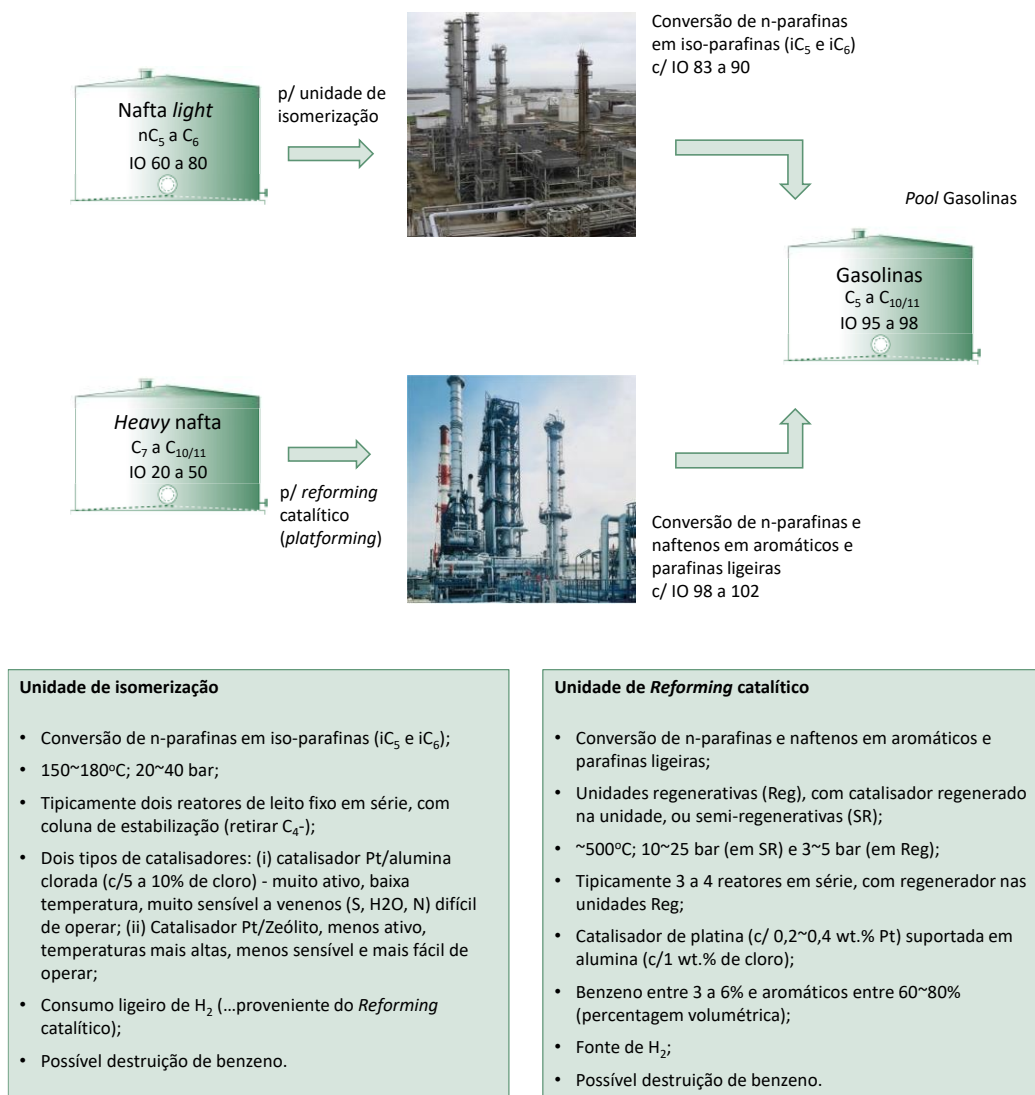
A fração de naftas ligeiras (nC₅ e C₆), composta essencialmente por n-parafinas, deve ser convertida em iso-parafinas (ou *isomerates*), que têm propriedades de ignição/combustão melhores. As unidades onde se processa a isomerização dos nC₅ e nC₆, como por exemplo a *Penex*® da Honeywell UOP [191], conseguem melhorar os IO das naftas ligeiras para os 83~90 característicos dos *isomerates* [190], os quais já podem ser adicionados à *pool* de gasolinas para *blending* com outras bases de melhor qualidade - como por exemplo os *reformates*.

A fração de naftas pesadas (C_7 - $C_{10/11}$), composta essencialmente por n-parafinas e naftenos, deve ser convertida em aromáticos (*reformates*), que têm propriedades de ignição/combustão bastante boas. A conversão de n-parafinas e naftenos para aromáticos é designada por *reforming* catalítico - ou *platforming*, por menção ao processo *Platformer*® da Honeywell UOP [192] -, permitindo melhorar o IO da fração de naftas pesadas para os 98~102 característicos dos *reformates* [190].

As gasolinas colocadas no mercado resultam de *blending* de várias bases, incluindo o iC_5 , os *isomerates* e os *reformates*, acertando a composição pelas propriedades de ignição/combustão pretendidas e respeitando as limitações ao teor de aromáticos nas gasolinas.

A Figura 3-32 apresenta esquematicamente o *layout* de melhoramento das frações de nafta para a *pool* de gasolinas e a caracterização sumária das unidades de isomerização e de *reforming* catalítico.

Figura 3-32 – Melhoramento das frações de nafta para a pool de gasolinas [190] [193] [194]



MELHORAMENTO DOS DESTILADOS MÉDIOS PARA A *POOL* DE *JET A1* E DE GASÓLEOS

No que respeita aos destilados médios, separados na coluna de destilação atmosférica, designadamente a querosene e os gasóleos (*light* e médio) o principal tratamento que pode ser necessário é a dessulfurização, a qual irá depender das características do petróleo bruto.

O *jet A1* colocado no mercado deve respeitar teores máximos de enxofre e de mercaptanos - 0,3 wt.% e 0,003 wt.% [189], respetivamente -, o que significa que a querosene obtida no processo de fracionamento inicial deve ser tratada sempre que estes limites não sejam cumpridos.

Caso apenas não sejam cumpridos os teores máximos de mercaptanos, mas o enxofre total cumpra as especificações, o querosene pode ser tratado num processo de *sweetning*, como o Merox® da Honeywell UOP [195], através do qual estes componentes são oxidados e removidos.

De outra forma, se o enxofre total não respeitar o teor máximo de 0,3 wt.%, a querosene deverá ser sujeita a hidrotratamento [189] [196], mais concretamente a hidrodessulfurização de forma a poder ser direcionada à *pool* de *Jet A1*.

Os processos de hidrotratamento não se limitam a cumprir apenas a função de hidrodessulfurização. Com efeito, este tratamento permite remover enxofre, azoto e oxigénio, para além de metais, dando origem a parafinas lineares isentas de contaminantes [196]. O *jet A1* que se obtém após hidrotratamento é de elevada qualidade.

Os processos de *sweetning* são mais económicos do que os de hidrotratamento, sendo por isso preferenciais quando apenas se torne necessário remover os mercaptanos da querosene. Todavia, com a adoção de crudes com baixos teores de enxofre, é geralmente desnecessário submeter a querosene obtida no fracionamento inicial a tratamento para posterior direcionamento à *pool* de *Jet A1*.

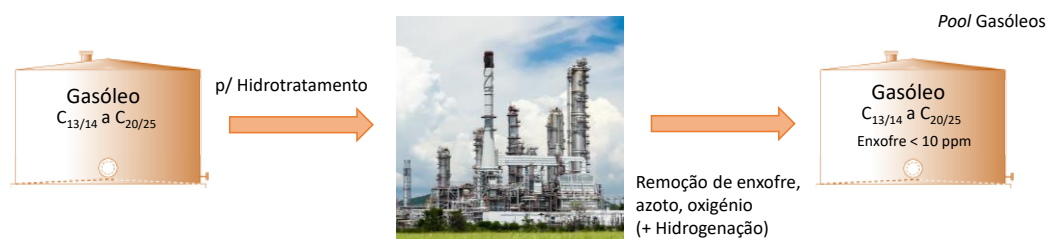
No que respeita a gasóleos para transporte, a limitação de 10 ppm para o enxofre total (ou 0,001 wt.%), obriga sempre a tratamento de hidrodessulfurização [189]. No caso do gasóleo de aquecimento o teor máximo é de 0,1 wt.% [189], ou seja, é menos exigente do que o do gasóleo de transportes mas mais do que o do *jet A1*.

A Figura 3-33 e a Figura 3-34 apresentam esquematicamente os *layouts* de melhoramento das frações de querosene e de gasóleo para as *pools* de *Jet A1* e de Gasóleos, respetivamente, incluindo (na Figura 3-33) a caracterização sumária das unidades de *sweetening* e de hidrodessulfurização.

Figura 3-33 – Melhoria das frações de querosene para a *pool* de Jet A1 [189] [197]



Figura 3-34 – Melhoria das frações de gasóleo para a *pool* de Gasóleos [189]



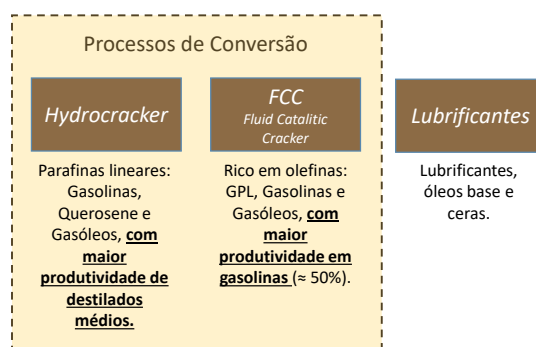
CONVERSÃO DOS DESTILADOS DE VÁCUO - VGO VACUUM GAS OIL : CRAQUEAMENTO CATALÍTICO E HIDROCRAQUEAMENTO

Os destilados da coluna de vácuo, ou os VGO (*Vacuum Gas Oil*) – VGO1 e VGO2 – são hidrocarbonetos pesados $C_{20/25}$ - C_{50} que, à pressão atmosférica, não tem propriedades compatíveis com os combustíveis líquidos utilizados no setor dos transportes.

Os VGO podem ser utilizados como base para fuelóleo, cuja utilização, importa sublinhar, sofre muitas restrições por força dos elevados impactos ambientais associados ao seu uso. Também por isso o seu valor de mercado é baixo, sendo o mais razoável a conversão dos VGO para frações mais leves.

Assim, os destinos dos VGO são geralmente os processos de conversão catalíticos e as fábricas de óleos lubrificantes (ver Figura 3-35) [189].

Figura 3-35 – Destino do VGO (*Vacuum Gas Oil*) [189]



Os processos de conversão catalíticos são o *Fluid Catalytic Cracker* (FCC) e o *Hydrocracker*, o segundo realizado na presença de hidrogénio.

O FCC é uma unidade de conversão direcionada para as gasolinas (~50%), que requer temperaturas muito elevadas - 520~540°C no reator e 700~750°C no regenerador - e pressões baixas 2~3 bar [198]. Por não haver presença de hidrogénio (H_2) na conversão, os produtos são ricos em olefinas - nas frações de GPL e de gasolinas - e de aromáticos nas frações correspondentes aos destilados médios [198].

Os produtos dos FCC requerem processamento adicional, por via de *sweetning* (processo Merox®) para baixar o teor de enxofre das gasolinas e alquilação para valorizar as frações gasosa - obtenção de gasolina de boa qualidade a partir de gases/olefinas: por ex. iso-butano + buteno → iso-octano [198].

O *Hydrocracker*, contrariamente ao FCC, é uma unidade com presença de H_2 no ambiente reacional, tendo como produtos da conversão parafinas lineares e iso-parafinas. A maior ou menor presença de parafinas ramificadas no efluente de um *Hydrocracker* depende atividade de isomerização dos catalisadores adotados (ver Figura 3-36).

A unidade de *hydrocracking* é orientada principalmente para as frações correspondentes aos destilados médios – querosene e gasóleos –, sendo os combustíveis produzidos de elevada qualidade (isentos de metais, azoto e enxofre). As gasolinas, todavia, poderão requerer tratamento adicional (isomerização ou *reforming* catalítico).

A Figura 3-36 e a Figura 3-37 apresentam caracterizações das unidades de *Hydrocracker* e de *Fluid Catalytic Cracker* (FCC), respetivamente.

Figura 3-36 – Caracterização do *Hydrocracker* [198] [199]

Hydrocracker • Conversão de hidrocarbonetos pesados - C_{20}-C_{50} – sem metais pesados, em GPL (~5%), gasolinas (~20%), querosene (~35%), gasóleos (~35%), com ~5% de purgas; • Os <i>feedstocks</i> são normalmente VGO (<i>Vacuum Gas Oil</i>), frações pesadas das unidades de craqueamento térmico e outros (LCO/HCO p/ex.); • São eliminados o azoto (N), o enxofre (S), os metais e saturadas as olefinas; • Dá origem a gasóleo de boa qualidade, todavia, as gasolinas requerem tratamento adicional (isomerização e/ou <i>reforming</i> catalítico); • 380~550°C; <i>Mild hydrocracker</i> 100~120 bar; <i>Hydrocracker</i> > 150bar; • As unidades de <i>hydrocracking</i> são geralmente compostas por dois, ou mais, reatores – p/ hidrotratamento e p/ conversão – uma secção de separação com dois estágios a pressões diferentes e uma secção de fracionamento; • Catalisadores de Ni-Mo ou de Ni-W, suportados em alumina (...hidrogenação), e zeólito + aluminossilicatos amorfos (...craqueamento/isomerização) em diferentes proporções dependendo da seletividade desejada; • Consumo elevado de H_2 (...de <i>steam methane reforming</i>), entre 2 a 3% do peso do <i>feedstock</i>; • Injeção contínua de água (5% do <i>feed</i>) para limitar os depósitos de sulfeto de amónio, limitando a corrosão; • Os principais licenciadores são: UOP, Chevron Lummus Global, IFP/Axens, Shell Global Solution.	

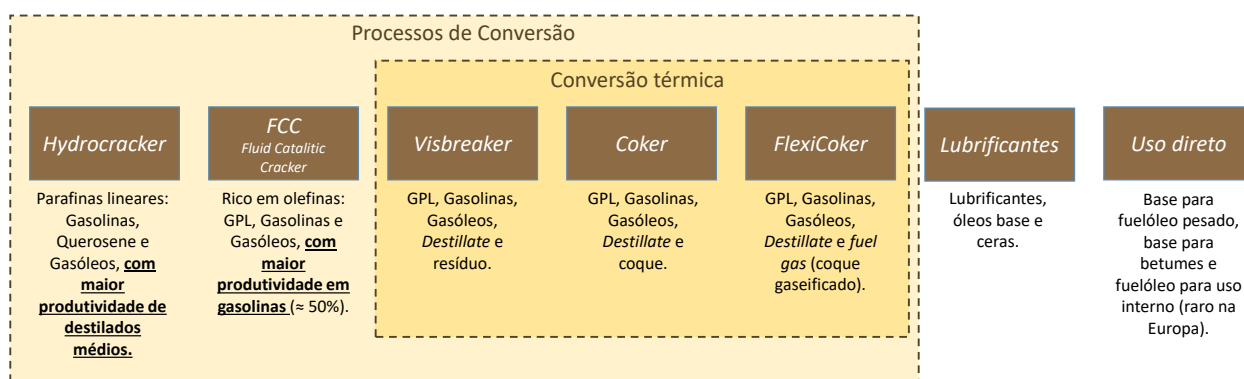
Figura 3-37 – Caracterização do *Fluid Catalytic Cracker* (FCC) [198] [200]

Fluid Catalytic Cracker (FCC) • Conversão de C_{20}-C_{50} em propano/propileno (5~9%), butano/butileno (6~12%), gasolinas (40~50%), LCO (15~25%), HCO e <i>slurry</i> (6~10%), Coque (4~6%, consumido na regeneração do catalisador); • Os <i>feedstocks</i> são normalmente VGO (<i>Vacuum Gas Oil</i>), frações pesadas das unidades de craqueamento térmico e outros (resíduo atmosférico); • Associação a unidades de alquilação para obtenção de gasolina de boa qualidade a partir de gases/olefinas - iso-butano + buteno → iso-octano; • Associação a unidades de <i>sweetning</i> (Merox®) para retirar enxofre das gasolinas; • LCO/HCO c/ muitos aromáticos, requerendo hidrotratamento para a <i>pool</i> de Gasóleos; Bom solvente para fuelóleo pesado; • 520~540°C (reator); 700~750°C (regenerador); 2~3 bar (abs.); • Os FCC são compostos por um conjunto reator + regenerador; o catalisador é composto por zeólitos e circula num leito fluidizado; o catalisador é regenerado por queima do coque formado; os gases de escape devem ser tratados devido a poeiras, SOx e NOx; os hidrocarbonetos craqueados são fracionados por destilação; • Coque obtido no reator = queimado no regenerador; calor produzido pela combustão no regenerador = absorvido no reator para craqueamento das moléculas; equilíbrio de pressão para circular o leito fluidizado.	

CONVERSÃO DOS RESÍDUOS DE VÁCUO: PROCESSOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Os resíduos de vácuo são hidrocarbonetos de grande peso molecular (C_{50+}) e com baixo valor de mercado. Os resíduos de vácuo podem ser valorizados através de processos de conversão para hidrocarbonetos mais leves, podem ser *feedstock* para fábricas de óleos lubrificantes, ser base para a composição de fuelóleos pesados ou, no limite, ser fonte de energia (calor) para processos internos da própria refinaria⁵⁷. Os destinos dos resíduos de vácuo estão identificados na Figura 3-38.

Figura 3-38 – Destino dos Resíduos de Vácuo [198]



Note-se que as unidades de conversão apontadas como destino possível para os resíduos de vácuo incluem os processos catalíticos, designadamente o *Hydrocracker* e FCC, e os processos de conversão térmica [198].

Os processos catalíticos, apesar de poderem processar hidrocarbonetos de muito elevado peso molecular (como os C_{50+}), estão mais orientados para a conversão de *VGO* ($C_{20/25}-C_{50}$).

Os processos de conversão mais orientados para os resíduos de vácuo são os térmicos: o *visbraker*, o *coker* e o *flexicoker*. Estes processos são caracterizados por temperaturas muito elevadas e tempos de residência maiores do que os dos processos de conversão catalítica, sendo que a conversão é proporcional à temperatura e ao tempo de residência.

Refira-se, também, que os processos de conversão térmica têm baixa seletividade e dão origem a produtos de má qualidade, com elevados teores de enxofre, de azoto e metais e os hidrocarbonetos têm muitas olefinas e diolefinas [198]. Os GPL que resultam de conversão térmica requerem *sweetening*, as gasolinas e os gasóleos hidrotratamento e os *detillates* ($C_{20/25}-C_{50}$)⁵⁸ devem ser alimentados a unidades de *hydrocracking* ou FCC [198].

⁵⁷ Pouco comum na Europa, por força das restrições ao uso de fuelóleo.

⁵⁸ Aproxima-se a um *VGO* de pior qualidade.

O *visbraker* é o processo térmico menos intenso, que converte aproximadamente 40% do *feedstock*, obtendo-se GPL, gasolinas, gasóleos, *destillate* e ‘resíduo de vácuo craqueado’ [198]. O *visbraker* permite uma menor produção de fuelóleos, com a vantagem de terem melhor qualidade, ou seja, a unidade converte frações pesadas em ligeiras e o ‘resíduo de vácuo craqueado’ tem uma menor viscosidade que o *feedstock* do processo, sendo necessário menos diluição em gasóleo (*fluxant*) na composição dos fuelóleos [198].

O *coker* é um processo de conversão térmica que permite obter GPL (com aprox. 10%), gasolinas (~10%), gasóleo (~22%), *destillate* (~28%) e coque (20 a 30%). A conversão, desconsiderando o coque, é próxima dos 70% [198].

Apesar de ter uma taxa de conversão elevada, o *coker* dá origem a produtos de má qualidade, que acarretam custos elevados de valorização, e a coque, que é um grande contribuinte para a emissão de CO₂ e cuja utilização vem sofrendo cada vez mais restrições. O *flexicoker*[®] é um processo térmico licenciado pela Exxon, que promove a conversão do coque em gás de síntese, o qual pode ser usado como *fuel gas* de cogeração em refinarias - como p/ ex. sucede na refinaria da ExxonMobil de Roterdão [198]. Apesar das aparentes vantagens, o *flexicoker*[®] é um processo complexo com gaseificação do coque num leito fluidizado, sendo menos utilizado nas refinarias.

As unidades *coker* e *flexicoker*, sendo menos comuns na Europa, têm uma presença considerável nos EUA e na China onde existem muitas unidades a operar.

A Figura 3-39 e a Figura 3-40 apresentam caracterizações mais detalhadas do *Visbraeker* e do *Delayed Coker*, respetivamente.

Figura 3-39 – Caracterização do *Visbraeker* [198] [201]

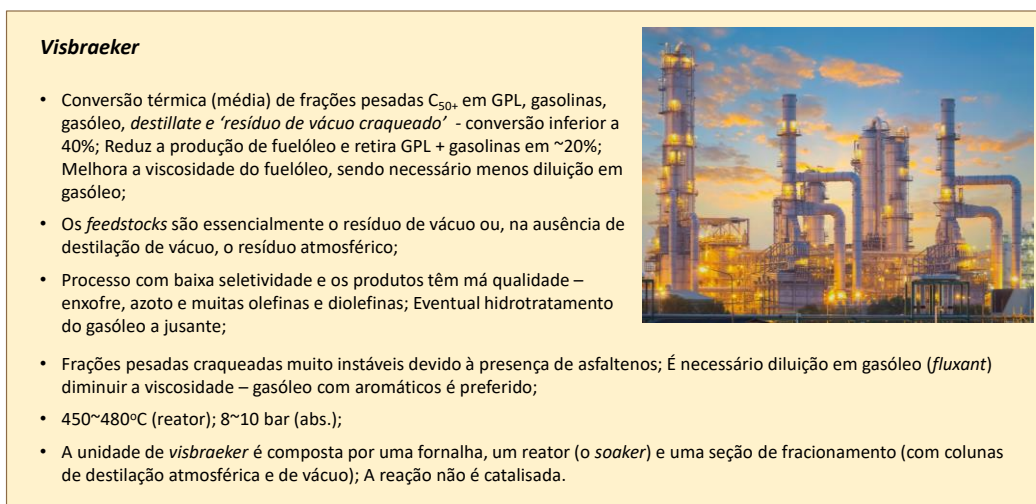


Figura 3-40 – Caracterização do *Delayed Coker* [198] [202]

Delayed Coker

- Conversão térmica (elevada) de frações pesadas C_{50+} em GPL (~10%), gasolinas (~10%), gasóleo (~22%), gasóleo de vácuo (~28%) e coque (20 a 30%) - conversão (s/ coque) próxima dos 70%;
- Os *feedstocks* são essencialmente o resíduo de vácuo ou, na ausência de destilação de vácuo, o resíduo atmosférico;
- Processo com baixa seletividade e os produtos têm má qualidade – enxofre, azoto e muitas olefinas e diolefinas; Necessário *sweetening* do GPL (...Merox), hidrotreatamento de gasolinas e gasóleos, o gasóleo de vácuo deve alimentar unidades de *hydrocracking* ou FCC;
- 500°C (reator); 2~3 bar (abs.);
- A unidade de *visbraeker* é composta por uma fornalha, *coke drums* (em numero par) onde ocorrem a conversão e uma seção de fracionamento; Os *coke drums* funcionam de forma alternada: um conjunto em conversão - fase de *coking* - o outro conjunto em *decoking* - abertura dos *coke drums*, retirada de coque com injeção de água em alta pressão, recolha do coque, aumento de pressão e temperatura antes da fase de *coking*.
- Existem duas outras tecnologias desenvolvidas pela Exxon, que promovem a gaseificação do coque: *Fluidcoker* (ligeira gaseificação) e *Flexicoker* (gaseificação quase completa do coque).



A Figura 3-41 apresenta um *layout* completo de uma refinaria de petróleo convencional - *deep conversion* - incluindo as unidades de fracionamento inicial, de conversão, de tratamento e de melhoramento de produtos intermédios e finais [203].

O *layout* apresentado na Figura 3-41 identifica os possíveis fluxos entre unidades, apresentando todas as possíveis vias de processamento, identificando alguns processos não caracterizados anteriormente neste texto, como por exemplo o tratamento de gases ácidos, a produção de hidrogénio no *Steam Methane Reformer (SMR)*, a síntese de ETBE/MTBE, etc.

Este esquema será revisitado e será importante para se identificar em que processos se pode integrar e coprocessar matéria-prima renovável juntamente com a fóssil.

3.3.3.2 HIDRO-COPROCESSAMENTO DE MATÉRIAS RENOVÁVEIS E FÓSSEIS

O hidro-coprocessamento de matérias renováveis e fósseis em refinarias convencionais levanta diversas questões, nomeadamente: (i) em que unidades se poderá integrar matérias renováveis nos respetivos *feedstocks*, (ii) qual a tolerância dos catalisadores às matérias renováveis e (iii) que impacto tem o coprocessamento sobre o desempenho dessas unidades e sobre as propriedades dos produtos obtidos.

A indústria de refinação e a comunidade científica têm procurado respostas para estas questões, com a intensão de avaliar a viabilidade técnica dos coprocessamentos, bem como aferir eventuais limitações sobre a composição dos *feedstocks* a coprocessar.

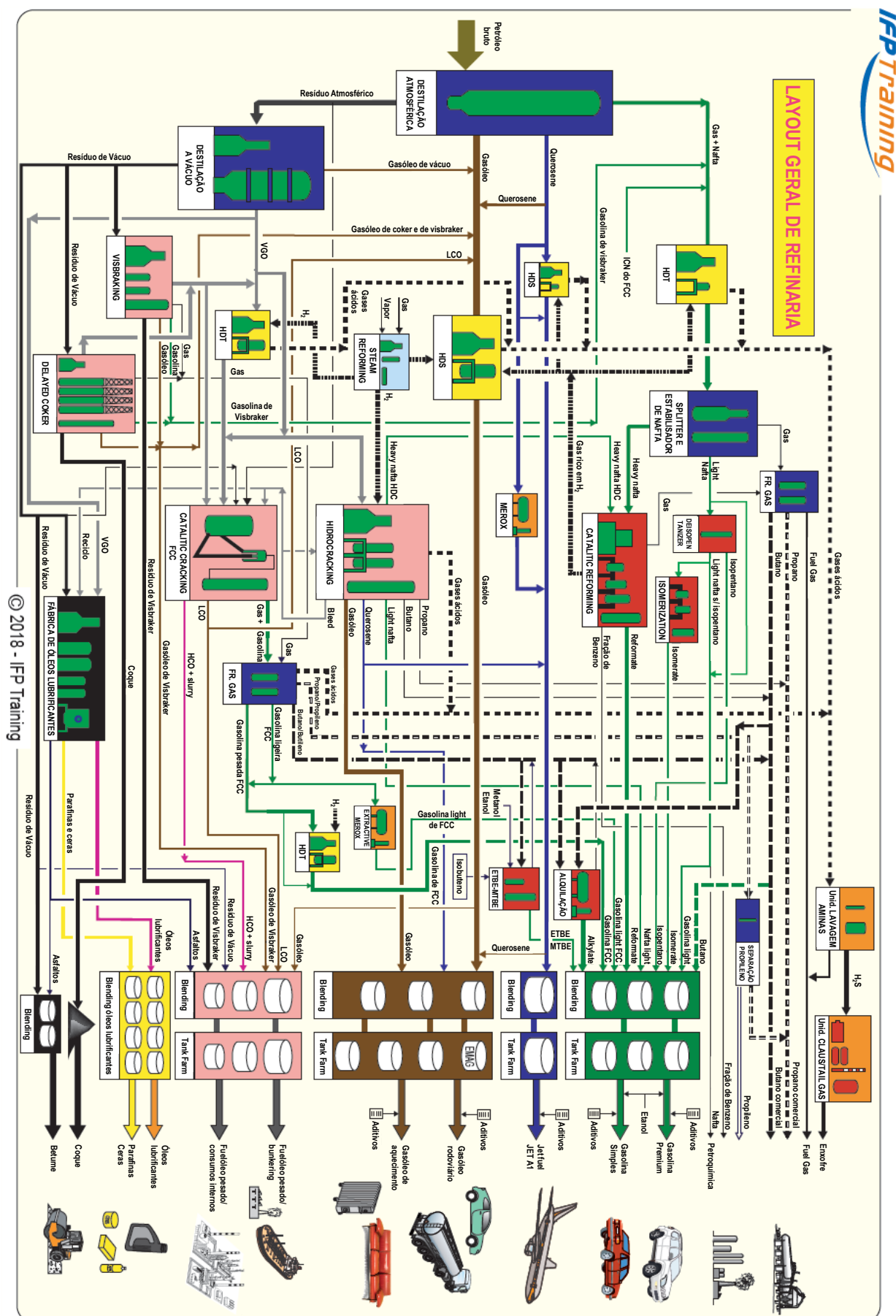


Figura 3-41 – *Layout* Geral de uma Refinaria, retirado de [203]

Tendo em conta a composição das matérias primas, designadamente triglicéridos ou AGL com números de carbono nas cadeias orgânicas compatíveis com as frações de gasóleo, torna-se intuitivo que os produtos derivados do petróleo a misturar nos *feedstocks* a coprocessar possam ser frações de gasóleo.

Um *feedstock* com esta composição pode ser convertido nas unidades de hidrotratamento, em particular nas de dessulfurização, que poderiam saturar e desoxigenar as cadeias orgânicas das matérias primas renováveis e remover os compostos indesejáveis aos gasóleos. Por isso, diversos autores têm estudado o impacto do coprocessamento no desempenho das unidades de dessulfurização, as vias de conversão preferenciais, a influencia do tipo de catalisadores e entre outros aspetos.

Donnis et al. [204], por exemplo, testaram em ambiente laboratorial misturas de óleo de colza com um gasóleo ligeiro (o *Kuwait Light Gasoil*), com frações volumétricas de 15:85 e 25:75, numa instalação orientada para hidrodessulfurização com as condições operativas habituais para este tipo de unidades – 350°C, 45 bar e LSVH = 1,5 h⁻¹ -, tendo obtido conversões de 100% e uma produtividade em líquidos (na fração de gasóleos) de 93,82% para a mistura 15:85.

Estes autores analisaram as vias de hidroconversão, tendo concluído ter havido hidroxidação e descarboxilação/descarbonilação, com uma maior incidência para as vias que removem oxigénios com carbono (descarboxilação e descarbonilação) – entre 66 a 74%. Concluíram ainda da ocorrência de reações *reverse water to gas* e metanação – cerca de 50-60% do CO₂ foi convertido para CO e aproximadamente 30% do CO foi convertido em CH₄ [204].

Por sua vez Templis et al. [205] testaram o efeito do coprocessamento de óleo de palma na dessulfurização do gasóleo, utilizando frações de óleo de palma de 2,5 a 10,0 wt.% na mistura, tendo observado uma conversão de 100% do óleo vegetal e pouca influencia na remoção de enxofre do gasóleo.

Tóth et al. [206] também testaram o efeito do coprocessamento de óleo de girassol na dessulfurização do gasóleo, tendo apenas observado perda de eficiência na dessulfurização para frações de óleo vegetal na mistura acima de 15 wt.%. Até proporções 15:85, as propriedades do gasóleo obtido por coprocessamento eram compatíveis com a EN 590, à exceção das 'propriedades de inverno'.

Sankaranarayanan et al. [207] estudaram o copressamento de óleo de girassol com gasóleo, num catalisador de NiMo/Al₂O₃-βzeólito com a intenção de comparar a sua atividade face ao NiMo/γ-Al₂O₃. Os autores reportam que o catalisador de NiMo/Al₂O₃-βzeólito melhora a conversão do óleo de girassol face ao de NiMo/γ-Al₂O₃, de 95,5% para próximo de 100%. Apontam ainda que o NiMo/Al₂O₃-βzeólito tem maior seletividade para hidroxidação do que o NiMo/γ-Al₂O₃ e melhora a hidrodessulfurização dos

gasóleos. Para além disso, o NiMo/Al₂O₃-βzeólito demonstrou aptidão para conversão de ácidos gordos em hidrocarbonetos (podendo ser usado para OAU).

Já Tiwari et al. [208] testaram os catalisadores de NiW/Al₂O₃-SiO₂ e de NiMo/Al₂O₃ na hidroconversão de óleo de soja + gasóleo. O NiW/Al₂O₃-SiO₂ é um catalisador de *hydrocracking* e mostrou ser mais seletivo para as frações de querosene, enquanto o NiMo/Al₂O₃, menos ácido e tipicamente utilizado em hidrotratamento, foi mais seletivo para a fração de gasóleos. A hidroxidação parece ser a via preferencial para o catalisador de hidrotratamento, enquanto a via descarboxilação + descarbonilação é a favorecida no catalisador de hidrocrackeamento.

Outra das matérias fósseis que se podem utilizar no coprocessamento com matérias renováveis são os VGO, por duas ordens de razões: (i) são normalmente submetidos a hidrotratamento para retirar os componentes indesejáveis e (ii) são convertidos em frações mais ligeiras, o que permite orientar as matérias primas renováveis para a produção de combustível de aviação sustentável ou gasolina verde.

Assim, Simáček et al. [209] testaram uma mistura de óleo de colza com um VGO na proporção mássica de 5:95. A hidroconversão foi realizada num reator de laboratório, com um catalisador de Ni-Mo comercial, com seletividade para *hydrocracking*, tendo-se obtido frações de querosene, diesel, resíduo e gases (contabilizadas como perdas). Os autores, comparando os resultados obtidos a um ensaio apenas com VGO, concluíram que a conversão do óleo de colza foi de 100% e o craqueamento dos hidrocarbonetos resultantes da conversão da fração de óleo vegetal foi pouco expressivo no hidro-coprocessamento.

Lappas et al. [210], Bezergianni et al. [211] testaram o coprocessamento de óleo de girassol com VGO em diferentes proporções (10:90 e 30:90), com e sem hidrotratamento prévio do VGO. Os autores optaram por catalisadores e condições operatórias dentro do espetro do *hydrocracking*, tendo apontado vantagens no hidrotratamento prévio dos VGO e melhor produtividade de craqueamento para frações de óleo vegetal maiores no *feedstock*. Todavia, em alguns ensaios são apontadas produtividades de craqueamento inferiores às típicas do *hydrocracking* dos VGO unicamente [210].

Outros autores como Huber et al. [212] também testaram o copressamento de óleo de girassol com VGO, com as frações de óleo vegetal a variarem entre 5,0 e 50 wt.%, apontando igualmente não terem observado inibição na hidrodessulfurização. Apontam ainda que a produtividade das frações C₁₅-C₁₈ melhora com o aumento de óleo vegetal no *feedstock*. Relativamente às vias de conversão, apontam que a seletividade da via descarboxilação + descarboxilação aumenta face à hidroxidação, com o aumento da temperatura no reator e com o aumento do óleo de girassol na composição do *feedstock*.

As tabelas seguintes apresentam resumidamente um trabalho de revisão bibliográfica aos processos de hidro-coprocessamento de matérias-primas renováveis e fósseis, incluindo a síntese de alguns dos trabalhos científicos descritos anteriormente neste subcapítulo.

Tabela 3-9 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidro-coprocessamento de matérias-primas renováveis e fósseis

<i>Feedstock</i> (gordura ou óleo)	Tipo de reator	Catalisador	Fração $H_2/feed$	Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	LHSV [h ⁻¹]	Tempo de reação [h]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de colza + gasóleo ligeiro (c/frações vol. de 15:85 e de 25:75)	Leito fixo	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ (Tapsoe TK575) Hidrodesulfuração	250 Nm ³ /m ³ p/15:85 500 Nm ³ /m ³ p/25:75	350	4,5	1,5	---	Conversão dos óleos vegetais: 100% Produtividade em hidrocarbonetos líquidos: 93,82 wt.% p/fr. 15:85 92,48 wt.% p/fr. 25:85	[204]
Óleo de colza + VGO (c/frações mássicas de 5:95)	Leito fixo	NiMo/Al ₂ O ₃ <i>Hydrocracking</i>	1000 Nm ³ /m ³	400-420	18	---	1,0 h ⁻¹ WHSV*	Conversão dos óleos vegetais: 100% Produtividade nas frações Querosene: 6,4-19,8 wt.% Gasóleo: 45,6-55,8 wt.%	[209]
Óleo de palma + gasóleo (c/frações mássicas de 2,5:97,5; 5:95 e 10:90)	Leito fixo	CoMo/γ-Al ₂ O ₃ Hidrodesulfuração	---	310-350	3,3	---	0,7 h ⁻¹ 1,0 h ⁻¹ 1,4 h ⁻¹ WHSV*	Conversão dos óleos vegetais: 100% Pequena perda na dessulfurização do gasóleo com aumento do óleo de palma na mistura, de 2,5 para 5,0 wt.%, e nenhuma influência de 5,0 para 10,0 wt.%	[205]
Óleo de girassol + gasóleo c/ 1,0 wt.% de enxofre (c/frações mássicas de 5:95; 15:85 e 25:75)	Leito fixo	NiMo/Al ₂ O ₃ Hidrodesulfuração	600 Nm ³ /m ³	300-380	6-8	1,0	---	Conversão dos óleos vegetais: próximo de 100% Produtividade em hidrocarbonetos líquidos (C ₁₁ -C ₂₂): > 95 wt.%	[206]
Óleo de girassol + VGO (c/frações mássicas de 10:90 e 30:70)	Leito fixo	Não especificado <i>Hydrocracking</i>	1068 Nm ³ /m ³	350	13,8	1,5	---	Conversão dos óleos vegetais: > 95% Vantagem no hidrotratamento do VGO antes de craqueamento Conversão do craqueamento inferior ao típico <i>hydrocracking</i> de VGO unicamente.	[210]

* Weight Hourly Space Velocity

Tabela 3-10 – Resumo da revisão bibliográfica aos processos de hidro-coprocessamento de matérias-primas renováveis e fósseis

Feedstock (gordura ou óleo)	Tipo de reator	Catalisador	Fração $H_2/feed$	Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	LHSV [h ⁻¹]	Tempo de reação [h]	Resultados obtidos	Ref.
Óleo de girassol + VGO (c/frações mássicas de 10:90 e 30/70)	Leito fixo	Não especificado <i>Hydrocracking</i>	1068 Nm ³ /m ³	350-390	6,9-13,8	1,5	---	Conversão dos óleos vegetais: > 95% Vantagem no hidrotratamento do VGO antes de craqueamento Co-craqueamento melhora com o aumento da fração de óleo vegetal no <i>feedstock</i> Co-craqueamento com produtividade de ~65% para o catalisador c/ seletividade para naftas	[211]
Óleo de girassol + VGO (c/frações mássicas de 5:95; 10:90; 15:85; 30/70; 50:50)	Leito fixo	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (Tapsoe TK525) Hidrodesulfuração	1600 Nm ³ /m ³	300-450	5,0	4,97	---	Conversão dos óleos vegetais: 100% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₈ : 87 wt.%	[212]
Óleo de girassol + gasóleo (c/frações mássicas de 20:80 e 40:60)	Leito fixo	NiMo/Al ₂ O ₃ - β zeólito	1068 Nm ³ /m ³	320-350	3-6	---	1,0 h ⁻¹ a 4,0 h ⁻¹ WHSV*	Conversão dos óleos vegetais: próximo de 100%	[207]
Óleo de soja + gasóleo	Leito fixo	NiW/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ NiMo/Al ₂ O ₃	1500 Nm ³ /m ³	340-380	5	2,4	---	Conversão dos óleos vegetais: próximo de 100% Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₈ : 85-95 wt.% (c/ NiMo/Al ₂ O ₃) Produtividade nas frações C ₁₅ -C ₁₈ : 45-80 wt.% (c/ NiW/Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	[208]
Óleo Alimentar Usado** + gasóleo***	batch	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Ni/ γ -Al ₂ O ₃ Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (5 wt.%) Autoclave agitado mecanicamente - a 900 rpm -, usando os catalisadores em pó (com tamanho de partícula <180 μ m)	---	325	2	---	1 2 5 20	Conversão ácido oleico: 100%; tripalmitina: 46,2% (c/ Pt/ γ -Al ₂ O ₃) Conversão ácido oleico: 76,8%; tripalmitina: 10,4% (c/ Ni/ γ -Al ₂ O ₃) Conversão ácido oleico: 100%; tripalmitina: 71,1% (c/ Pd/ γ -Al ₂ O ₃)	[213]

* Weight Hourly Space Velocity

** Mistura de tri-palmitina e ácido oleico c/ fr. Molar 3:1 (OAU)

*** n-tetradecano (nC₁₄H₃₀) (Gasóleo)

3.3.3.3 A INTEGRAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS EM REFINARIAS CONVENCIONAIS

No subcapítulo anterior (3.3.3.2), com a revisão bibliográfica às abordagens de hidro-coprocessamento de matérias renováveis e fósseis, ficaram subentendidos os produtos petrolíferos e as unidades processuais adequadas à conversão de gordura vegetal/animal em hidrocarbonetos.

Os produtos petrolíferos são os gasóleos - $C_{13/14}$ - $C_{20/25}$ - e os VGO (*Vacuum Gas Oil*) - $C_{20/25}$ - C_{50} . As unidades são as de hidrodessulfurização, que melhoram as propriedades das frações $C_{13/14}$ - $C_{20/25}$ provenientes essencialmente do fracionamento inicial para a *pool* de gasóleos, e as de hidrotratamento, que preparam as frações $C_{20/25}$ - C_{50} provenientes maioritariamente da coluna de vácuo para craqueamento (*hydrocarcking* ou FCC).

É referido na literatura que a gordura vegetal/animal pode ser convertida em hidrocarbonetos via processos de craqueamento catalítico (*hydrocarcking* ou FCC) ou térmico (*visbraeker*), porém, no layout de uma refinaria atual (como a apresentada na Figura 3-41) essas abordagens fariam pouco sentido.

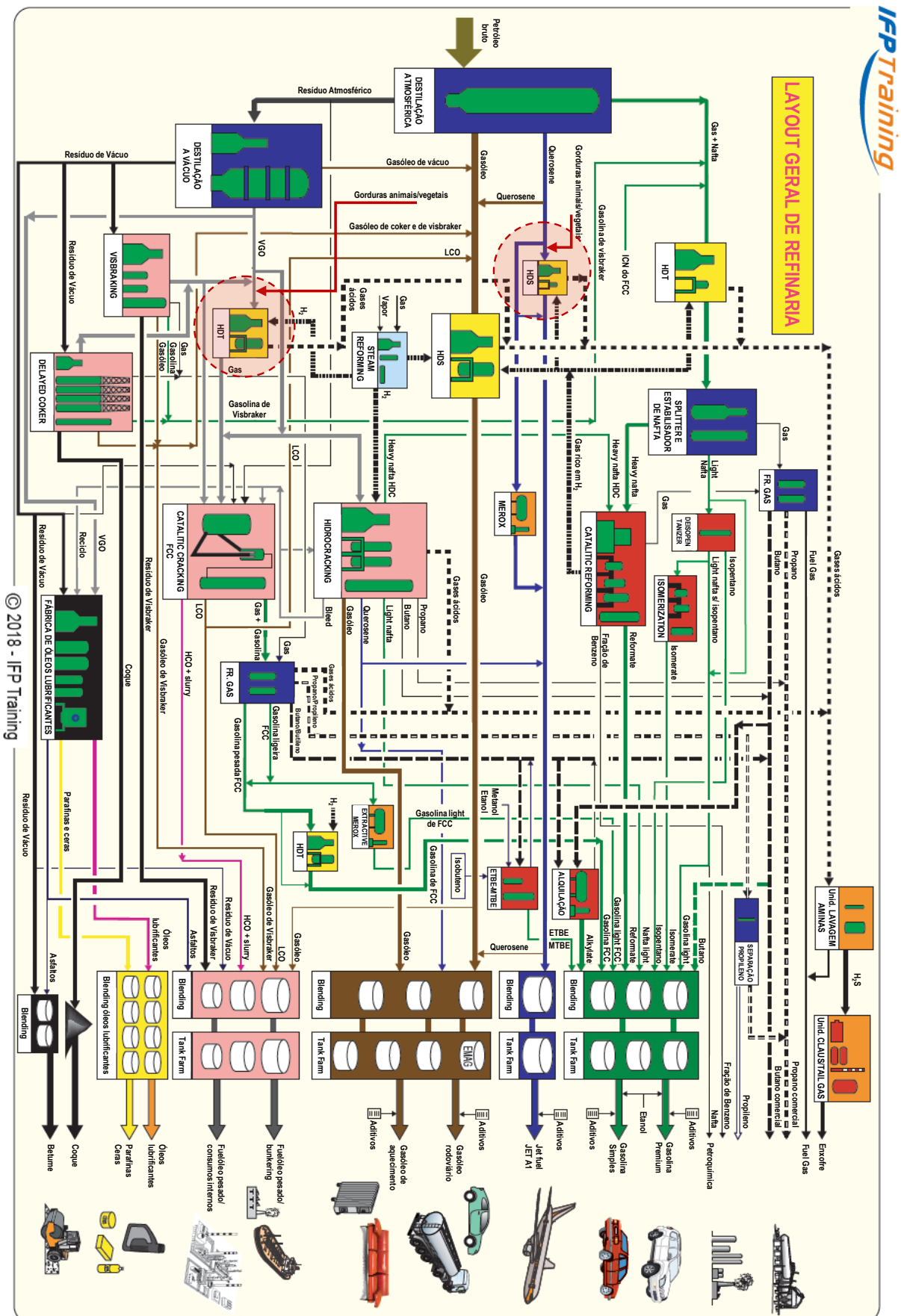
Em primeiro lugar, os produtos do craqueamento térmico têm má qualidade obrigando, de forma quase incontornável, à implementação de tratamentos suplementares para o melhoramento das frações ligeiras, não sendo por isso razoável esta abordagem para o processamento de cadeias orgânicas relativamente curtas e com poucos contaminantes.

Já o FCC, por sua vez, está orientado para gasolinas e frações ligeiras. Num mercado que privilegie gasolinas poderá fazer sentido, todavia, numa trajetória de transição energética a conversão de matéria-prima renovável para biocombustíveis no espectro dos destilados médios – querosene e gasóleos – parece ser mais razoável. Procura-se orientar a produção de biocombustíveis para setores de atividade mais difíceis de descarbonizar do ponto de vista tecnológico, designadamente a aviação comercial e o transporte de longo curso.

Para além disso, como tem vindo a ser focado ao longo deste texto, as unidades de hidroprocessamento das refinarias de petróleo convencionais estão aptas a desoxigenar a gordura vegetal/animal de forma muito eficiente, convertendo-a em parafinas lineares. A partir do momento em que estão convertidas em parafinas lineares - quimicamente indistinguíveis dos produtos fósseis – podem, com algumas restrições, ser processados e orientados nas refinarias para os produtos finais que se pretende e que o mercado valorize.

A Figura 3-42 apresenta um *Layout* Geral de uma Refinaria, semelhante à Figura 3-41, mas com a integração de matéria-prima renovável (gordura vegetal/animal).

Figura 3-42 – Layout Geral de uma Refinaria c/ integração de matéria-prima renovável (gordura vegetal/animal), adaptado de [203]

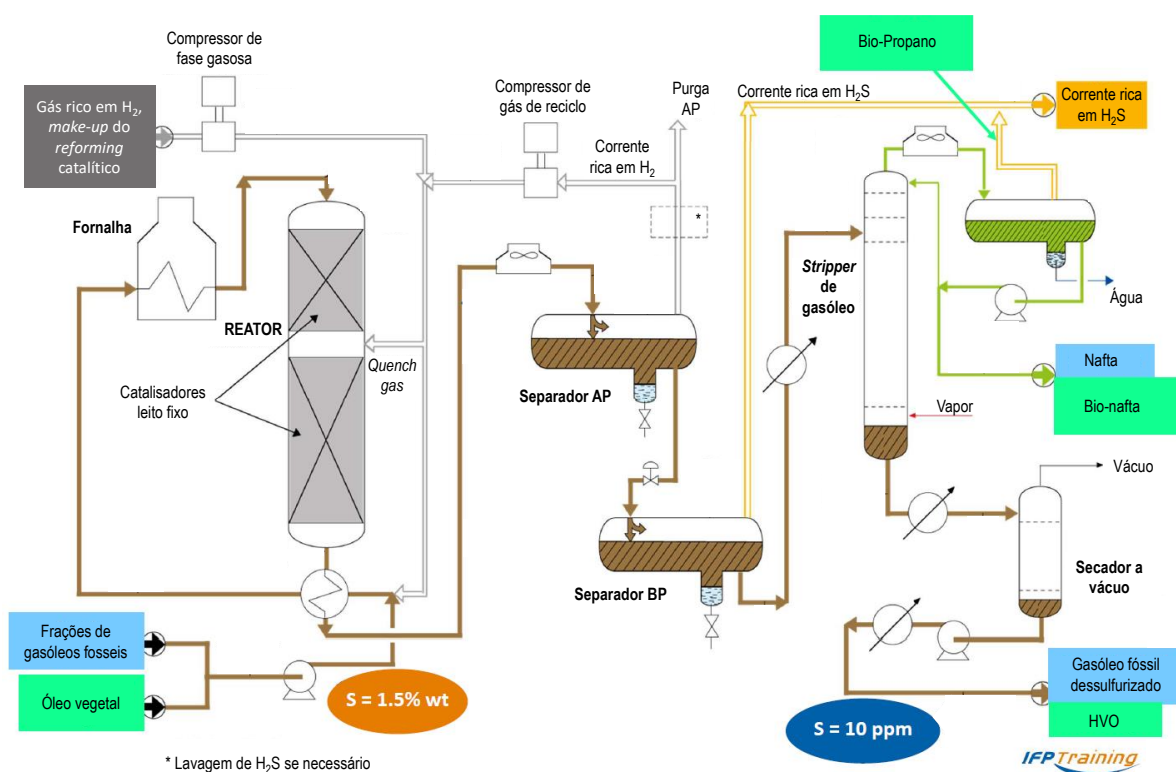


As unidades de hidrotratamento já mereceram alguma atenção ao longo deste texto, em particular em 3.3.2.2 quando se abordaram as tecnologias das biorefinarias. Referiu-se então que o processo hydroflex® da Haldor Topsoe foi inspirado no HydroTech® (ver Figura 3-24) - uma unidade de hidrotratamento, que se descreveu sucintamente – e que as conversões de refinarias convencionais para biorefinarias propostas pela Axens impactam muito sobre as unidades de hidrotratamento (ver Figura 3-27).

Também em 3.3.3.1, quando se caracterizou sumariamente a refinação do petróleo bruto, fez-se uma descrição das unidades de hidrotratamento na Figura 3-33, em particular as de hidrodesulfurização de querosene, conceptualmente idênticas às de gasóleos.

Todavia, dada a importância destas unidades para o coprocessamento de matérias renováveis e fósseis em refinarias convencionais, apresenta-se uma descrição mais pormenorizada (ver Figura 3-43).

Figura 3-43 – Diagrama processual de uma unidade de hidrotratamento [214]



As unidades de hidrotratamento são compostas genericamente por uma secção de reação, seguida de separação e fracionamento dos produtos.

As matérias renováveis e fósseis são alimentadas à unidade e recebem *recycle gas* rico em hidrogénio, sendo a mistura resultante aquecida numa fornalha, recuperando parte do calor dos efluentes da secção de reação.

A mistura a coprocessar e o H_2 vão para um reator, onde ocorre o melhoramento do gasóleo fóssil (incluindo a dessulfurização) e a conversão de gorduras animais ou vegetais para hidrocarbonetos. As vias de conversão e os produtos, por exemplo se ocorre craqueamento e isomerização e a que nível, dependerá dos catalisadores selecionados e condições operatórias.

Os efluentes do reator são arrefecidos, cedendo parte do calor para aquecimento do *feedstock* inicial, e seguem para a secção de separação. A secção de separação tem dois estágios: (i) no separador de alta pressão (AP) recuperam-se os componentes mais voláteis, sobretudo o H_2 , que é re-alimentado ao reator (*recycle gas*) após um *make up* para compensar os dispêndios da reação; (ii) no separador de baixa pressão (BP) retira-se da corrente o CO, o CO_2 , o H_2S e os hidrocarbonetos ligeiros que seguem para processamento adicional – separação das frações ligeiras de hidrocarbonetos (bio-GPL) e tratamento de gases ácidos [214].

O remanescente dos produtos segue para fracionamento, onde se separam numa coluna o gasóleo e as naftas. Ao nível do recondensador da coluna retiram-se os gases ácidos não segregados no separador de BP. A fração pesada, rica em destilados médios, passa por um secador a vácuo para garantir a remoção da água [214].

O coprocessamento tem restrições ao nível da quantidade de matéria renovável a processar. Por exemplo, o processo H-Bio® da ConocoPhilips⁵⁹, desenvolvido no Brasil com a Petrobras, no qual são coprocessados óleos vegetais e gasóleos, a fração de matéria renovável no *feedstock* está limitada a 10% [215]. Outros licenciadores têm as suas especificações, incluindo as matérias-primas processáveis, os processos de pretratamento, as frações máximas de matéria renovável, etc.

Outro aspeto determinante passa pelos balanços de massa, por forma a diferenciar as frações de produção associada ao fóssil e às matérias renováveis. Note-se que a incorporação de biocombustíveis é um imperativo legal ou um regime voluntário com incentivos económicos substanciais que permitam compensar os elevados sobrecustos associados. Por isso, a valorização dos biocombustíveis e dos

⁵⁹ O processo foi desenvolvido em 2006 pela petrolífera estatal brasileira Petrobras, com a ConocoPhilips, produzindo gasóleo de elevada qualidade.

combustíveis fósseis é muito diferente, obrigando a procedimentos específicos que permitam ‘rotular’ a energia, uma vez que do ponto de vista químico os produtos são indiferenciáveis.

O gasóleo verde, também designado por HVO, é um produto substituto do gasóleo fóssil. Todavia, nem toda a hidroconversão de matérias renováveis são HVO, podendo haver frações mais ligeiras rotuladas como *Sustainable Aviation Fuel* (SAF), gasolinas verdes ou bio-propano.

Do ponto de vista industrial as seletividades dos processos dependerão, conforme se referiu, dos catalisadores e das condições operatórias. A rotulagem dos produtos obtidos deve obedecer a balanços de massa credíveis e ser comprovada, na medida do possível, mediante ensaios laboratoriais. Na ausência de uma demonstração aceitável, assume-se que a matéria-prima renovável, certificada e hidro-coprocessada dá origem a HVO.

3.4 ESPECIFICAÇÕES DOS COMBUSTÍVEIS OBTIDOS VIA HIDROGENAÇÃO

Os biocombustíveis obtidos via hidrogenação de gorduras animais e/ou vegetais são indistinguíveis quimicamente dos combustíveis obtidos através da refinação do petróleo bruto. Nessa medida, o diesel verde (ou HVO), o SAF (*Sustainable Aviation Fuel*), as gasolinas verdes ou o bio-propano (também designado por vezes como bio-GPL), são maioritariamente colocados no mercado na forma de *blending* com as correspondentes frações de origem fóssil.

As normas aplicáveis aos combustíveis comerciais com *blending* de produtos provenientes da hidrogenação de gordura animal e/ou vegetal, mas ainda assim predominantemente fóssil, seguem as especificações em vigor para os produtos petrolíferos, garantindo dessa forma a compatibilidade dos combustíveis colocados no mercado. Não se descreve neste texto normas aplicáveis a combustíveis fósseis, com incorporação de biocombustíveis, por não serem especificamente orientados para as tecnologias dos biocombustíveis.

Todavia, já existe normalização aplicável aos combustíveis B100⁶⁰ de HVO - a norma EN 15940 para combustíveis diesel paraquínicos, com teores de aromáticos próximos do zero. Esta norma abrange também produtos sintéticos Fischer-Tropsch - GTL (*Gas to Liquids*), BTL (*Biomass to Liquids*) e CTL (*Gas to Liquids*, a partir de carvão *Coal to Liquids*) [168] -, sendo esta a referência adotada pelos produtores de HVO. A Tabela 3-11 e seguintes resumem a norma EN 15940, incluindo as propriedades, limites e métodos de ensaio.

⁶⁰ Combustível 100% renovável.

Tabela 3-11 - Norma EN 15940:2016+A1:2018, Propriedades para Análise e respectiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, adaptado de [18] [168] [216] [217] [218]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Densidade, a 15°C	kg/m ³	765	800	EN ISO 12185	Massa ÷ volume. A densidade impacta na eficiência da atomização na câmara de combustão do motor. [16] [60]
Número de Cetano	---	70	---	EN 15195	O número de cetano mede o desempenho da ignição por compressão do diesel verde, sob condições reacionais normalizadas. A um número de cetano elevado associa-se uma rápida ignição do motor, combustão suave e diminuição das emissões de partículas nos gases escape [16] [60] [111]
Total de aromáticos	%(m/m)	---	1,1	EN 12916	O teor de aromáticos elevado impacta negativamente o número de cetano, mas melhora as 'propriedades de inverno' do diesel.
Teor em Enxofre	mg/kg	---	5	EN ISO 20846 EN ISO 20884	O diesel verde apresenta um baixo teor em enxofre quando comparado com o diesel convencional. Menos enxofre significa menor desgaste nos motores de combustão interna e um menor impacto ambiental e na saúde pública [60]
Viscosidade, a 40°C	mm ² /s	2,0	4,5	EN ISO 3104	Mede a resistência ao escoamento do diesel verde. Esta propriedade impacta no sistema de injeção dos motores automóveis [16] [60].
Ponto de Inflamabilidade	°C	55	---	EN ISO 2719	Mede inflamabilidade do diesel verde e é uma importante propriedade no que respeita à segurança do manuseamento e acondicionamento dos combustíveis. Quanto mais elevado for o valor deste parâmetro, mais seguro se torna o manuseamento, transporte e armazenamento do diesel verde, isto é, menor é o risco de incêndio.
Resíduo de Carbono (em 10% de resíduo destilado)	%(m/m)	---	0,30	EN ISO 10370	Este parâmetro mede a quantidade de matéria rica em carbono recolhida após combustão de uma amostra de combustível. Estes resíduos correlacionam-se com a quantidade de AGL, glicéridos, polímeros, ácidos gordos insaturados e impurezas inorgânicas no diesel verde, podendo contribuir para a obstrução de injetores e da câmara de combustão através da formação de depósitos [18].

Tabela 3-12 - Norma EN 15940:2016+A1:2018, Propriedades para Análise e respectiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, adaptado de [18] [168] [216] [217] [218]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Teor em Cinzas	%(m/m)	---	0,02	EN ISO 6245	O teor em cinzas é a concentração de contaminantes inorgânicos, presentes numa amostra de diesel verde após carbonização (processo de combustão) e posterior tratamento com ácido sulfúrico [60] [18]
Teor em Água	mg/kg	---	200	EN ISO 12937	O teor de água pode ser reduzido através de uma destilação sob vácuo (<i>dewatering</i>). A presença de água no diesel verde conduz à corrosão do motor [28] [60].
Contaminação Total	mg/kg	---	24	EN 12662	A contaminação total é a parcela de material insolúvel retido após filtragem de uma amostra de diesel verde, sob condições normalizadas [60]
Corrosividade banda de cobre (3 horas a 50°C)	rating		Classe 1	EN ISO 2160	Caracteriza a capacidade de corrosão do diesel verde face ao cobre, zinco e bronze que constituem partes do motor e dos tanques de armazenamento [18].
Estabilidade oxidativa	g/m ³	---	25	EN 12205	O diesel verde é menos propenso que o biodiesel (FAME) à degradação oxidativa. A degradação deve-se à exposição à luz, elevadas temperaturas e à presença de metais. Os compostos polimerizados que resultam da oxidação levam a um aumento da viscosidade do combustível e afetam o seu desempenho [113]
Lubrificidade HFRR a 60°C	µm	---	460	EN ISO 12156-1	A lubrificidade mede a aptidão de um lubrificante para reduzir o atrito entre superfícies.
Características de destilação					
- Recuperado a 250°C	%(v/v)	---	<65	EN ISO 3405	Mede o teor de hidrocarbonetos recuperados nas frações de gasóleo, entre 250°C e 350°C.
- Recuperado a 350°C	%(v/v)	85	---		Limita frações mais pesadas e ligeiras.
- 95% recuperado a	°C	---	360		
CFPP	°C		0 (15/04-30/09) -10 (01/10-15/11) -20 (16/11-28/02) -10 (01/03-14/04)	EN 116	O CFPP (<i>Cold Filter Plugging Point</i>) é a temperatura mínima a que é possível filtrar 20 mililitros de combustível durante 60 segundos, sob condições de arrefecimento rápido e um vácuo de 2 kPa. A especificação deste parâmetro varia consoante o clima do país ou região onde o combustível é utilizado [112]

Os produtores de HVO adotam quase sempre limites mais restritivos do que os estabelecidos na EN 15940, para além de controlarem outros parâmetros não considerados na norma, como os apresentados na Tabela 3-13

Tabela 3-13 – Propriedades relevantes para o diesel verde, adaptado de [18] [168] [216] [217] [218]

Propriedades	Observações
Aparência	Clara e brilhante (<i>Clear and bright</i>), utilizando como método de ensaio a norma ASTM D4176-2.
<i>Cloud Point</i>	O <i>Cloud Point</i> (ou Ponto de Turvação) define a temperatura à qual a amostra se torna turva devido à solidificação de parafinas lineares de cadeia longa, que conduzem à formação de cristais de cera [18]. O <i>Cloud Point</i> é uma das ‘propriedades de inverno’, limitadoras da utilização do diesel verde em geografias mais rigorosas do ponto de vista climático. Complementa o CFPP (<i>Cold Filter Plugging Point</i>). A unidade são os graus Celcius (°C) e o método de ensaio é estabelecido na norma ISO 3015.
<i>Pour Point</i>	O <i>Pour Point</i> (ou Ponto de Fluidéz) define a temperatura mais baixa à qual o combustível ainda consegue fluir [5]. É também uma ‘propriedade de inverno’, a unidade são os graus Celcius (°C) e o método de ensaio é estabelecido nas normas ASTM D97 e ISO 3016.
Poder calorífico	Corresponde ao conteúdo energético de um combustível. Mede-se em MJ/kg e, no caso dos B100 de HVO, adota-se um mínimo de 42 MJ/kg, de acordo com a norma ASTM D4809.
Teor de biodiesel (ésteres alquílicos)	Os HVO não devem ter ésteres alquílicos (biodiesel convencional) na sua composição. Todavia, podem ser comercializadas misturas HVO/biodiesel nos termos da legislação/regulamentação aplicável [168].
Poliaromáticos	A norma EN 15940 estabelece limites máximos para o teor de aromáticos (1,1 wt.%). Alguns fabricantes limitam o teor de poliaromáticos – o <i>Neste Renewable Diesel</i> limita o teor de poliaromáticos a 0,1 wt.% [168].
Ponto de ebulição inicial e final	Os pontos inicial e final de ebulição permitem melhorar a caracterização dos hidrocarbonetos que compõem os HVO. Alguns produtores adotam 180°C e 330°C como referência [168]. O método de ensaio é estabelecido na norma EN ISO 3405.

3.5 MERCADO DOS HVO E SAF

À semelhança do capítulo anterior, sobre a ‘produção de biodiesel via transesterificação’, a caracterização da produção de biocombustíveis via hidrotratamento fica concluída com um breve *overview* ao mercado dos HVO e SAF.

Alguns aspetos caracterizadores do mercado dos HVO já foram apresentados, todavia, importa monetizar a produção, se possível com algum tipo de segmentação em função das matérias-primas.

Assim, analisaram-se alguns referenciais de preço disponíveis para o mercado dos biocombustíveis obtidos por hidroprocessamento, designadamente os HVO e SAF, em particular olhou-se para os índices publicados pela *Argus Media* no *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*.

No caso dos HVO e SAF estes índices referem-se a preços de mercado à vista, os quais devem ter aderência a custos das matérias-primas, de produção e, sobretudo, a aspetos de contexto como a evolução das obrigações estabelecidas na legislação e regulamentação sobre esta matéria.

À semelhança do biodiesel convencional, cuja análise se apresentou em 2.6, os preços à vista de um mercado com liquidez adequada ainda são a melhor *proxy* para os custos de uma tecnologia, com todos os condicionalismos que lhes estão associados.

Outro aspeto a destacar diz respeito a uma menor e mais recente disponibilização de cotações para os HVO e SAF, por comparação ao biodiesel convencional. A *Argus media*, por exemplo, apenas iniciou a publicação de cotações para os HVO e SAF no final de 2020, inicialmente em base semanal, e posteriormente, em 2021, em base diária. Existe por isso um repositório de 2 anos, uma vez que nesta publicação se optou por analisar o período de 2018 a 2022.

3.5.1 HVO (*HYDROTREATED VEGETABLE OIL*)

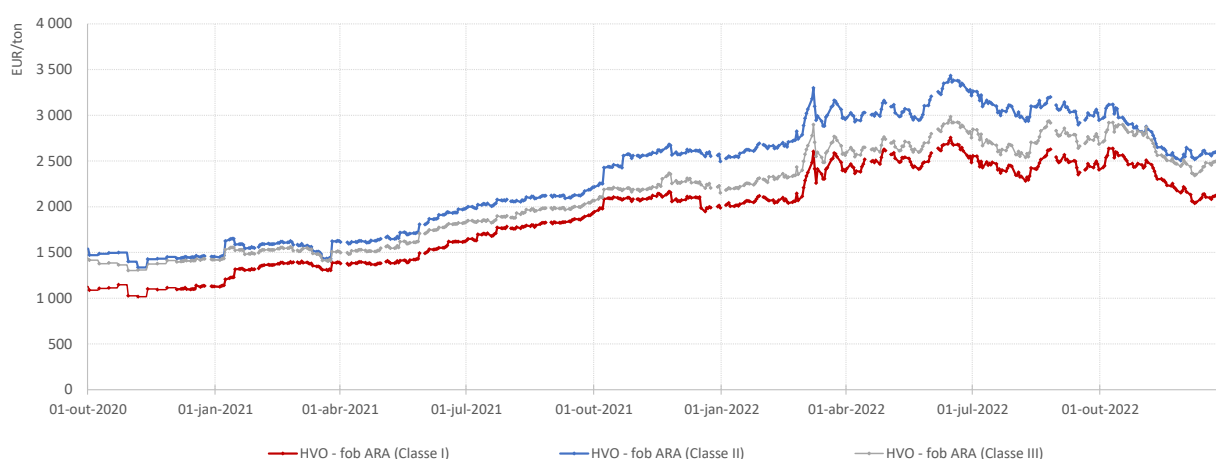
Até ao final de 2022, relativamente ao mercado europeu, a Argus publicava três índices para os HVO, classificados de acordo com as matérias primas, designadamente:

- *HVO fob ARA range (Class I)* utiliza culturas alimentares e rações;
- *HVO fob ARA range (Class II)* utiliza óleos alimentares usados e efluentes de fábrica de óleo de palma;
- *HVO fob ARA range (Class III)* utiliza sebos e gorduras animais.

Os índices apresentados são referentes a mercado *spot*, no referencial fob ARA (*free on board, Amsterdam, Rotterdam, Antwerp*)⁶¹. Todas as classes de HVO cumprem as especificações da norma EN15940 e têm certificação RED.

A Figura 3-44 apresenta a evolução das cotações dos HVO no mercado *spot*, entre setembro de 2020 e final de 2022, a preços fob ARA.

Figura 3-44 - Evolução das cotações dos HVO, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA



Fonte: Argus media

Da análise da Figura 3-44 importa sublinhar que as cotações dos HVO, em EUR/ton, são superiores às apontadas em 2.6.1.1 para o biodiesel convencional e biodiesel avançado. Refira-se, porém, que os HVO são negociados em base volumétrica, uma vez são menos densos que o biodiesel e o diesel convencional⁶² e são frequentemente elegíveis para dupla contagem (caso das classes II e III), o que permite atenuar as diferenças de preço. Ainda assim, como regra geral, a valorização do diesel verde obtido por hidroprocessamento (os HVO) é superior à do biodiesel refletindo.

Outro aspeto a destacar são os preços mais elevados para os HVO produzidos a partir de matérias residuais – os *HVO fob ARA range (Class II)* e *HVO fob ARA range (Class III)* – face aos produzidos a partir de culturas alimentares e rações – os *HVO fob ARA range (Class I)*. Todavia, o facto de os HVO das classes II e III serem elegíveis para dupla contagem torna-os mais competitivos do que os da classe I no mercado europeu.

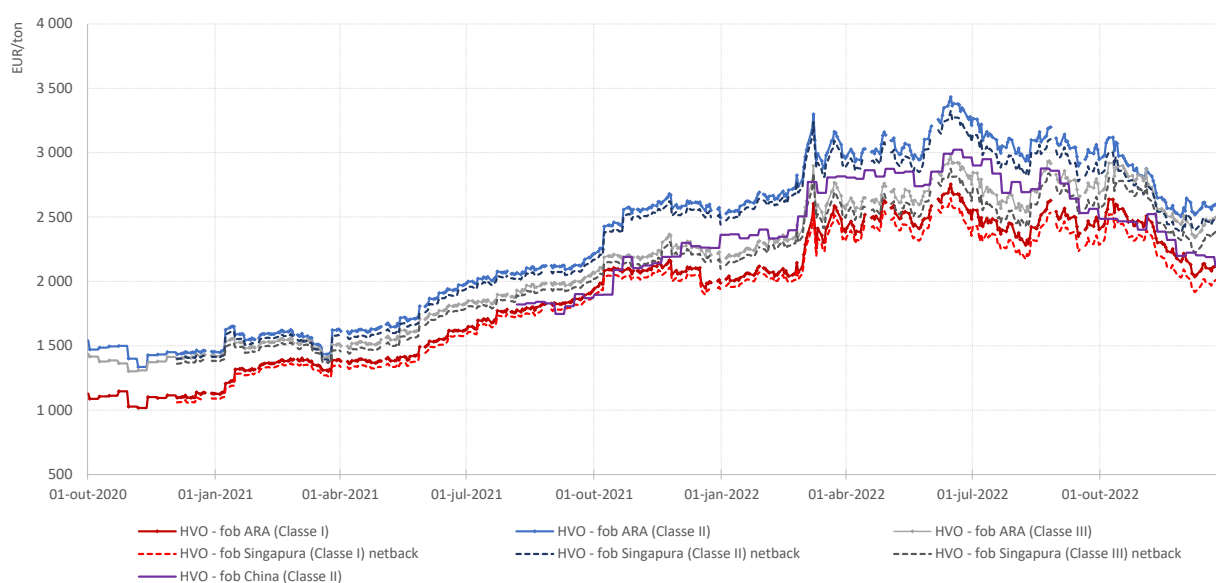
⁶¹ O referencial *fob ARA* considera que a entrega física das transações ocorre em entreposto fiscal, em Antuérpia, Roterdão ou Amsterdão, conforme o próprio índice identifica, ou, ainda, em Dordrecht, Flushing ou Gent.

⁶² O FAME é cerca de 12~13% mais denso que um HVO da classe I

No que respeita à evolução dos preços, observa-se que as tendências observadas para o biodiesel convencional e avançado (ver Figura 2-33) são replicadas nos HVO – com preços máximos históricos em meados de 2022.

A Figura 3-45 apresenta a evolução de cotações dos HVO no mercado *spot*, entre setembro de 2020 e final de 2022, a preços fob ARA e com proveniência no mercado asiático (fob Singapura e fob China).

Figura 3-45 – Evolução das cotações dos HVO, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA e com proveniência asiática (fob Singapura e fob China)



Fonte: Argus media

Da análise da Figura 3-45 observa-se um total acoplamento dos preços no referencial fob ARA e fob Singapura e, também, um alinhamento muito grande entre os preços fob ARA e fob China para os HVO da classe II. Note-se ainda que, de janeiro de 2022 e setembro de 2022, os preços a Europa eram mais baixos que os preços no mercado chinês.

3.5.2 SAF (*SUSTAINABLE AVIATION FUEL*)

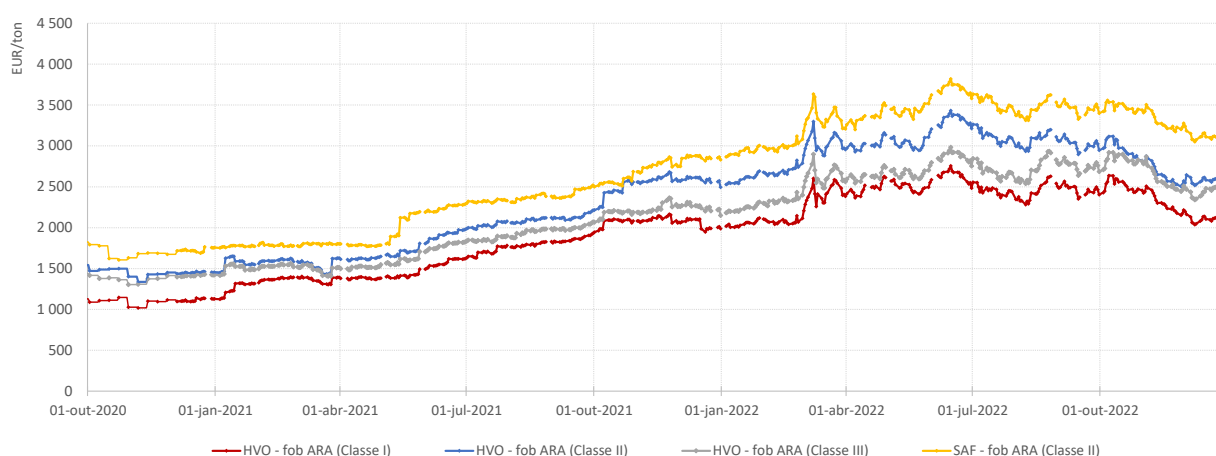
A publicação de cotações para o SAF (*Sustainable Aviation Fuel*) no *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, iniciou-se na mesma altura que os HVO, com cotações semanais a partir de setembro de 2020 e diárias a partir de dezembro.

O histórico de cotações dos SAF é relativamente pequeno, sendo disponibilizado apenas um índice no referencial fob ARA, designadamente *SAF, fob ARA range (Class II)*⁶³.

As matérias-primas são os óleos alimentares usados ou os efluentes de fábricas de óleo de palma, sendo *SAF, fob ARA range (Class II)*, transacionado com certificação RED e elegível para dupla contagem. A redução mínima de GEE, com base num comparador de combustível fóssil de 83,8 gCO_{2eq}/MJ, deve ser, no mínimo, 85%.

A Figura 3-46 apresenta a evolução de cotações dos SAF e HVO no mercado *spot*, entre setembro de 2020 e final de 2022, a preços fob ARA.

Figura 3-46 – Evolução das cotações dos SAF e HVO, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA



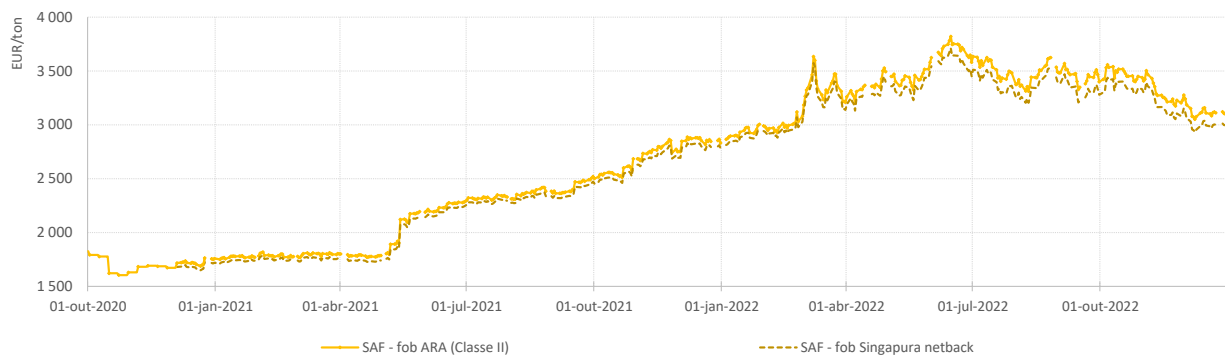
Fonte: Argus media

Conclui-se da leitura da Figura 3-46 que as cotações de SAF seguem a mesma tendência dos HVO, no entanto, com uma valorização superior.

A Figura 3-47 apresenta a evolução de cotações dos SAF no mercado *spot*, entre setembro de 2020 e final de 2022, a preços fob ARA e com proveniência no mercado asiático (fob Singapura), demonstrando novamente um acoplamento total entre as transações dos mercados de Londres e de Singapura.

⁶³ Combustível de aviação sustentável (SAF), em conformidade com a norma ASTM D7566. Querosene parafínico sintetizado a partir de ésteres hidrotratados e ácidos gordos (HEFA). As matérias-primas são o óleo alimentar usado ou efluentes de fábrica de óleo de palma.

Figura 3-47 – Evolução das cotações dos SAF, entre setembro de 2020 a 2022, a preços fob ARA e com proveniência asiática (fob Singapura)



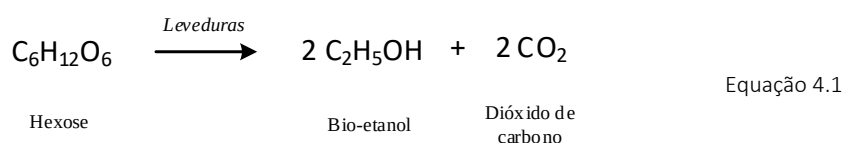
Fonte: Argus media

O mercado dos HVO e dos SAF não tem a mesma liquidez que o do biodiesel convencional, sendo de assinalar que até ao final de 2022 apenas foram publicadas cotações para transações à vista.

4 PRODUÇÃO DE BIOETANOL

O bioetanol é um substituto renovável da gasolina, obtido a partir da conversão de biomassas via fermentação anaeróbia, na qual os açúcares são transformados em etanol por ação de leveduras – uma subclasse de fungos amplamente disponíveis na natureza.

A equação 4.1 apresenta uma reação de fermentação simples: um monossacarídeo – uma hexose – é convertida em duas moléculas de etanol e duas moléculas de dióxido de carbono.



À semelhança do HVO, e contrariamente ao biodiesel convencional, o bioetanol é um produto quimicamente indiferenciável do etanol sintético de origem fóssil - obtido a partir do etileno. Por essa razão, o seu processo produtivo e as respetivas matérias-primas devem ser certificadas, de forma a poder ser rotulado como biocombustível.

As matérias-primas utilizadas na produção de bioetanol são as culturas açucareiras, como a beterraba e a cana-de-açúcar, as matérias amiláceas, como o milho, o trigo e outros cereais, e as matérias lignocelulósicas – estas com menor expressão. As microalgas têm um potencial considerável, por terem um teor elevado em carboidratos, todavia, os custos de produção ainda limitam muito a implementação de projetos industriais com base nestas matérias-primas.

O bioetanol apresenta algumas diferenças interessantes relativamente aos combustíveis derivados de petróleo, entre as quais o elevado teor de oxigénio - cerca de 35 wt.% - permitindo que o bioetanol atue como aditivo oxigenado, permitindo: (i) uma combustão mais limpa, (ii) um melhor índice de octano, (iii) um melhor desempenho dos motores e (iv) uma redução das emissões de poluentes.

Figura 4-1 – Cadeia de valor do bioetanol utilizado como biocombustível



O bioetanol é normalmente colocado no mercado sob a forma de *blends* com gasolina fóssil: desde o E5⁶⁴, que é o *standard* aplicado na Europa para veículos a gasolina comuns, até ao E100 no Brasil para veículos com motores modificados *Flex Fuel*.

O bioetanol também pode ser utilizado como *feedstock* para a produção de bio-ETBE⁶⁵. A certificação do bioetanol é condição necessária para a rotulagem do bio-ETBE.

Nos próximos subcapítulos será também apresentada uma caracterização das tecnologias de produção de bioetanol, a qual irá detalhar os seguintes aspetos:

- As matérias-primas aplicáveis, incluindo a classificação;
- Os processos de pré-tratamento das matérias-primas, incluindo as matérias açucareiras, amiláceas e lignocelulósicas;
- Os métodos de produção adotados, distinguindo o bioetanol hidratado e anidro;
- Descrição dos principais processos industriais.

Será ainda feita uma revisão aos mercados de bioetanol, incluindo a valorização desta *commodity*.

⁶⁴ E5 significa c/ um máximo de 5% de bioetanol anidro

⁶⁵ ETBE: Éter-etil-ter-butilico, produzido a partir do bioetanol, sendo a percentagem em volume de bio-ETBE considerada como biocombustível igual a 47%.

4.1 AS MATÉRIAS-PRIMAS

O bioetanol pode ser produzido a partir de matéria vegetal que contenha açúcar ou carboidratos, como por exemplo, o milho, a cana-de-açúcar, a beterraba, a mandioca, materiais de origem celulósica e lignocelulósica, algas, etc.

A classificação de matérias-primas adequadas à produção de bioetanol segue a mesma lógica que a apresentada nos capítulos anteriores para o biodiesel e para os HVO/HEFA. Assim, de acordo com as matérias-primas, existem as seguintes gerações de bioetanol:

- **Bioetanol de 1ª geração** – é produzido a partir de matérias-primas edíveis, que podem fazer parte direta ou indiretamente da cadeia alimentar humana, como por exemplo o milho, a beterraba, a cana-de-açúcar, a mandioca, trigo, cevada, batata doce, entre outros.
- **Bioetanol de 2ª geração** – é produzido a partir de matérias-primas não edíveis, como por exemplo materiais lignocelulósicos, onde se incluem resíduos de culturas alimentares como por exemplo as referidas para a produção de biodiesel de 1.ª geração, nomeadamente as palhas de milho, de cevada ou de outros cereais, o bagaço de cana-de-açúcar, assim como os resíduos florestais.

O bioetanol de 2.ª geração não promove a concorrência entre a indústria de biocombustíveis e a agroalimentar, todavia, as matérias-primas requerem pré-tratamentos químicos e físicos muito exigentes tornando a produção muito dispendiosa.

- **Bioetanol de 3ª geração** – utiliza como matérias-primas as algas e microalgas.

O bioetanol de 3.ª geração não necessita de terras agrícolas, porém, os elevados custos de produção tornam esta opção menos interessante.

- **Biodiesel de 4ª geração** – corresponde aos biocombustíveis obtidos via culturas geneticamente modificadas e processos de biologia sintética e fotobiológicos.

A Figura 4-2 sumariza a classificação das matérias-primas elegíveis para a produção de bioetanol.

Figura 4-2 – Classificação das matérias-primas aplicáveis à produção de bioetanol [219]



4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O bioetanol é obtido a partir de matérias que contenham açúcar ou carboidratos⁶⁶, que possam ser convertidos em açúcares.

Os carboidratos são as biomoléculas mais abundantes na natureza, constituídas principalmente por carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O), seguindo geralmente uma proporção entre os átomos de carbono, hidrogénio e oxigénio de 1:2:1 [220].

Os carboidratos podem ser classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos [220].

4.1.1.1 MONOSSACARÍDEOS

Os monossacarídeos são os carboidratos mais simples e são moléculas orgânicas compostas por 3 a 7 átomos de carbono - trioses, tetroses, pentoses, hexoses e heptoses -, seguindo a formulação típica $C_nH_{2n}O_n$ com $n \leq 7$ [220].

As pentoses ($C_5H_{10}O_5$) incluem diversos compostos, entre as quais a ribose e a desoxirribose ($C_5H_{10}O_4$) que são matérias-primas fundamentais para a síntese do ácido ribonucleico (RNA) e do ácido desoxirribonucleico (DNA), respetivamente [220].

As hexoses ($C_6H_{12}O_6$) desempenham uma função energética, sendo as mais abundantes a glicose (ou glucose), a frutose e a galactose [220].

Estruturalmente, os monossacarídeos são cadeias de carbono saturadas, podendo ser abertas ou em anel (cíclicas). Quando em solução aquosa os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbono tendem a apresentar uma estrutura cíclica. Quando em cadeia aberta, um dos átomos de carbono forma uma ligação dupla com um átomo de oxigénio - grupo carbonilo. Todos os átomos de carbono ligam a grupos hidroxilo - com função álcool [220].

Os monossacarídeos são solúveis em água, não sofrem hidrólise e são insolúveis em solventes orgânicos não polares [220].

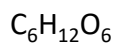
A Figura 4-3 apresenta a caracterização dos monossacarídeos mais comuns, designadamente a glucose, a frutose e a galactose.

⁶⁶ Os carboidratos são os glícidos ou hidratos de carbono

Figura 4-3 – Caracterização dos monossacarídeos mais comuns: glucose, frutose e galactose

Glucose

Glicose ou Dextrose



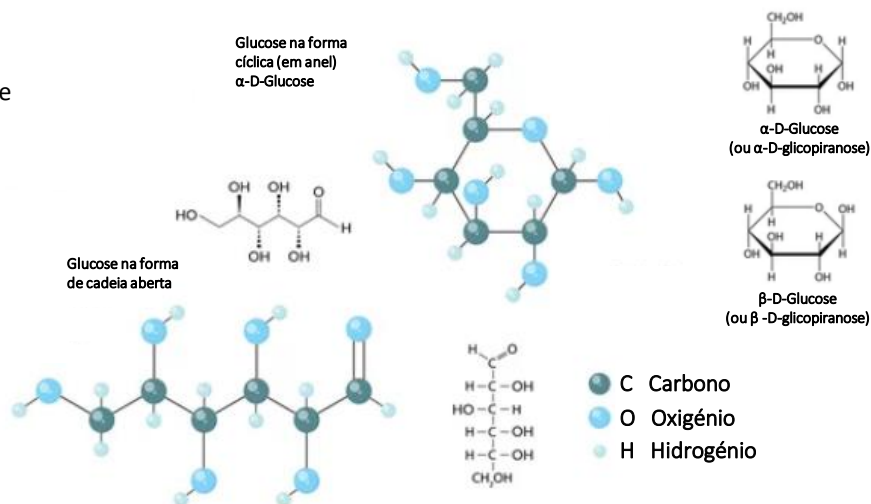
Densidade

1,5620 g·cm⁻³

Ponto de fusão

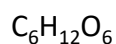
α-D-glucose: 146 °C

β-D-glucose: 150 °C



Frutose

Açúcar das frutas

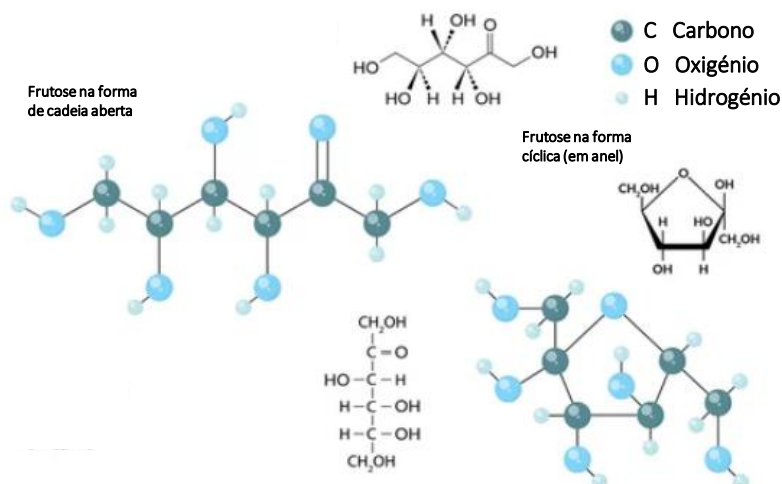


Densidade

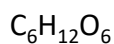
1,59 g·cm⁻³

Ponto de fusão

100 a 104 °C



Galactose

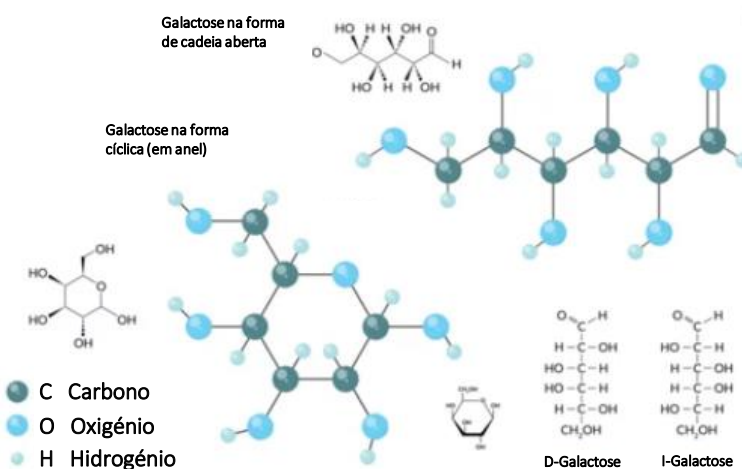


Densidade

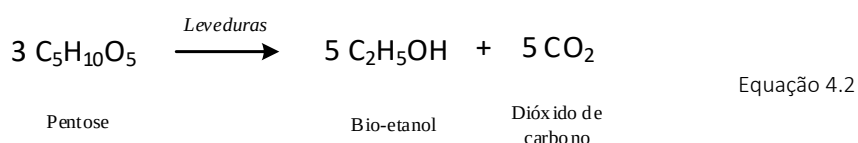
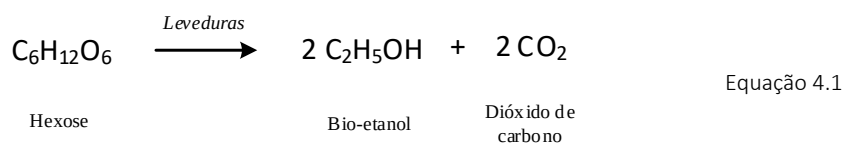
1,58 g·cm⁻³

Ponto de fusão

167 °C



Conforme já se havia referido, as hexoses - como por exemplo as referidas glucose, frutose e galactose – são convertidas em bioetanol mediante a reação apresentada na equação 4.1. As pentoses são convertidas de acordo com a reação da equação 4.2 [221].



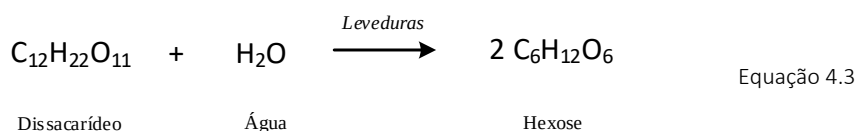
Os carboidratos que não sejam monossacarídeos não são fermentáveis diretamente, ou seja, devem ser convertidos em monossacarídeos e só então podem ser convertidos em bioetanol [221].

4.1.1.2 OLIGOSSACARÍDEOS

Os oligossacarídeos são carboidratos compostos pela ligação de duas a dez moléculas de monossacarídeos. A ligações entre monossacarídeos designa-se por ‘ligação glicosídica’ e ocorre por perda de uma molécula de água [220].

Os oligossacarídeos mais importantes são os dissacarídeos - dois monossacarídeos -, como por exemplo a sacarose, lactose e maltose (ver Figura 4-4), cuja fórmula química é $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ [222].

Os oligossacarídeos não são convertidos de forma direta em bioetanol, necessitam de ser quebrados (hidrolisados) para que tal se torne possível. Os dissacarídeos, por exemplo, fermentam após uma hidrólise (equação 4.3) [222] [223].

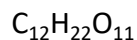


A hidrólise, denominada de inversão, ocorre pela ação de uma enzima - a invertase - produzida pelo agente de fermentação [222] [223].

Figura 4-4 – Caracterização dos dissacarídeos mais comuns: sacarose, lactose e maltose

Sacarose

Glucose + frutose

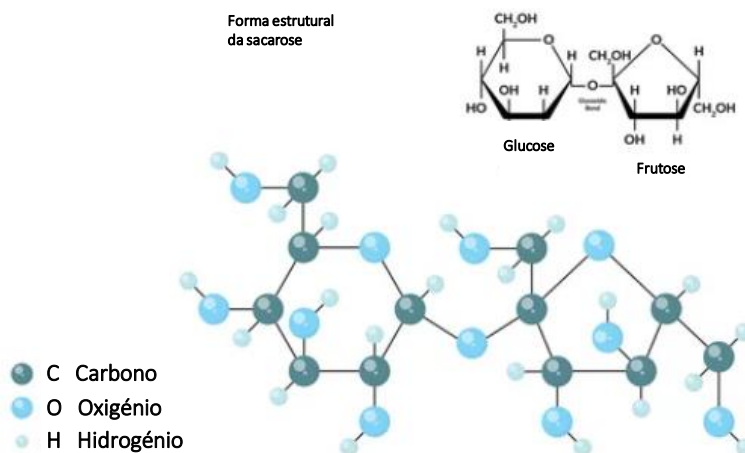


Densidade

1,57 g·cm⁻³

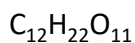
Ponto de fusão

160 a 192 °C



Lactose

Glucose + Galactose

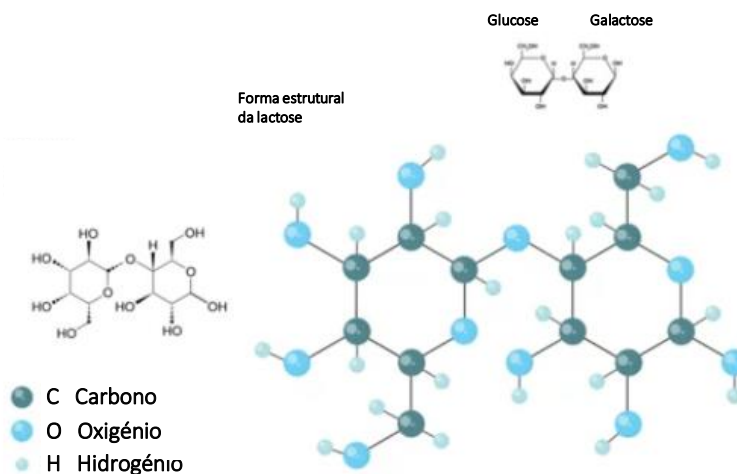


Densidade

1,52 g·cm⁻³

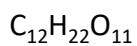
Ponto de fusão

202,8 °C



Maltose

Glucose + Glucose

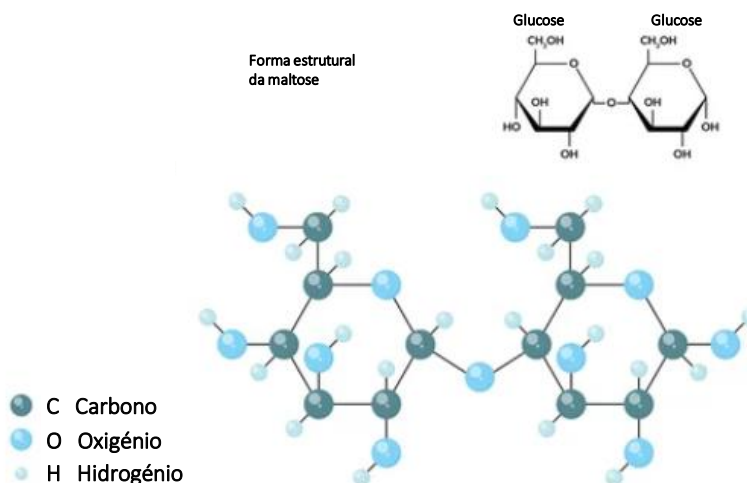


Densidade

1,54 g·cm⁻³

Ponto de fusão

102 °C



4.1.1.3 POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são os carboidratos grandes, com cadeias com mais de 10 monossacarídeos. Encontram-se nessa família compostos como o amido (c/ aproximadamente 1400 glucoses), a celulose (c/ cerca de 1000 glucoses), o glicogénio e a quitina [220].

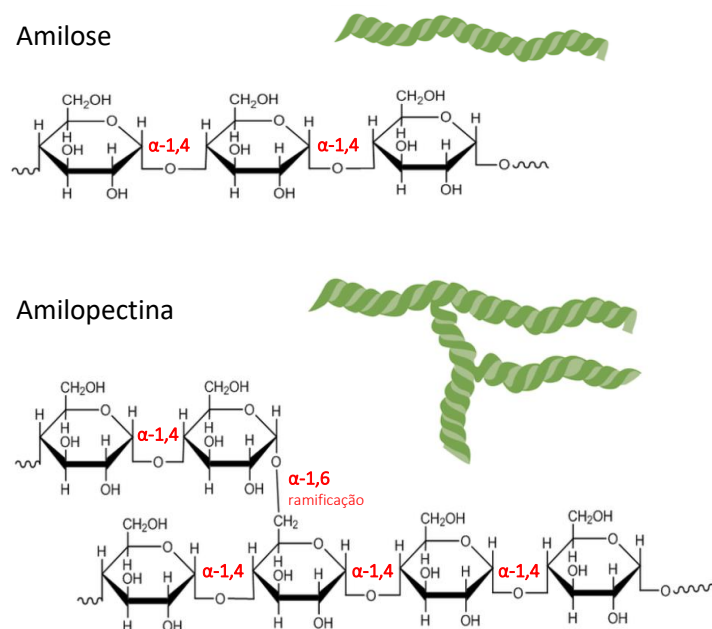
O amido é o carboidrato mais comum na alimentação humana, estando presente em muitos alimentos, como as batatas, o arroz e o trigo [224].

O grão de amido é uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, ambos polímeros de glucose (ver Figura 4-5) [224].

A amilose é uma cadeia longa não ramificada de 250 a 300 resíduos glucose, na forma cíclica de α -D-glucose (também designada por α -D-glicopiranoose), ligados por pontes glicosídicas α -1,4, que conferem à molécula uma estrutura helicoidal [224].

A amilopectina, por sua vez, é uma cadeia de monómeros de glucose com ligações glicosídicas α -1,4 semelhantes à amilose, mas com ramificações – ligações α -1,6 – a ocorrerem a cada 20 a 34 resíduos. A amilopectina é menos hidrossolúvel, tendo cerca de 1400 resíduos de α -D-glucose [220] [224].

Figura 4-5 – Estrutura dos polímeros que constituem o amido: amilose e amilopectina [221]



O amido desempenha uma função de armazenamento energético para os vegetais que o sintetizam. É também fonte de energia para os seres humanos e animais que convertem os seus polímeros em monómeros de glucose usando para tal as enzimas digestivas.

No que respeita à produção de bioetanol as matérias-primas amiláceas são infermentescíveis, requerendo conversão para açúcares fermentescíveis - sacarificação⁶⁷ [223] [225]. As formas de conversão são um tema muito relevante para a produção de bioetanol, tanto de 1.ª como de 2.ª geração, pelo que a sacarificação será retomada de forma detalhada no subcapítulo 4.2.

A biomassa lignocelulósica, que constitui as paredes celulares dos vegetais, é constituída por celulose, hemicelulose e lignina – as duas primeiras são carboidratos, que representam no mínimo 70% da composição [221].

A celulose é uma cadeia longa não ramificada constituída tipicamente por 300 a 700 monómeros de glucose, podendo chegar aos 7000, na forma cíclica de β -D-glucose (ou β -D-glicopirranose), ligados por pontes glicosídicas β -1,4 [226] [227]. As cadeias de celulose dispõem-se de forma justaposta, com múltiplas pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilos, tornando as fibras impenetráveis e insolúveis a água [226]. A celulose apresenta-se como uma fibra compacta correspondendo a 40~60% da biomassa lignocelulósica [221].

A hemicelulose tem natureza heteropolissacarídica, tendo uma grande diversidade de açúcares na sua composição: pentoses (c/ 5 átomos de carbono), como por exemplo a xilose e a arabinose; hexoses (c/ 6 átomos de carbono) como a glucose, manose, ramnose e galactose; e ácidos orgânicos (urónicos e acético) [221]. As hemiceluloses são as matrizes de suporte das microfibrilas de celulose e, conforme a composição e predominância de monossacáridos, assumem as seguintes designações: xilanas, mananas, arabinanas, galactanas, arabino-xilanas, galacto-mananas, galacto-arabino-xilanas [221]. A hemicelulose corresponde a 20~40% da biomassa lignocelulósica [221].

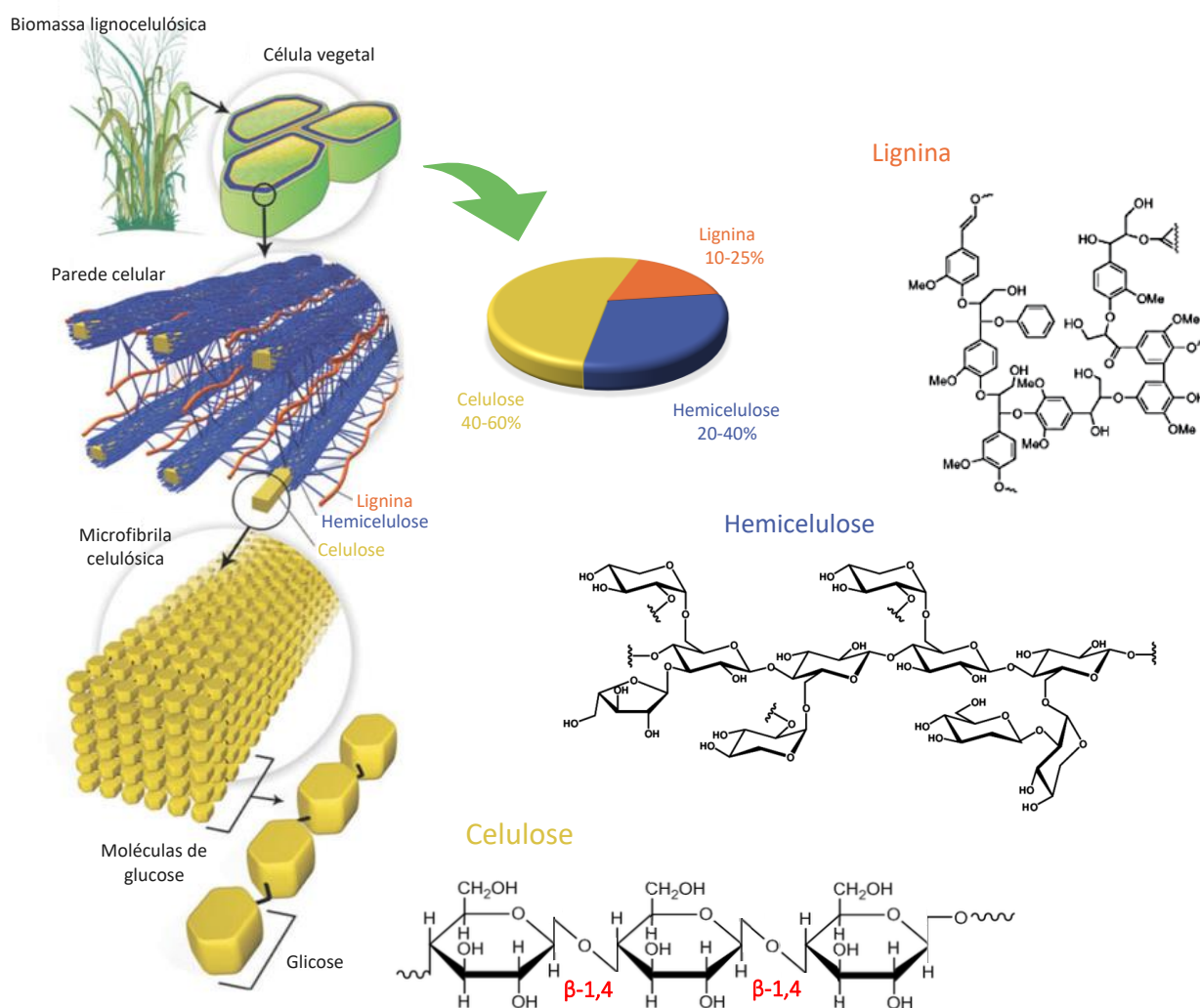
Para além da celulose e hemicelulose, biomassa lignocelulósica é composta por lignina, que tem como função a estabilidade, rigidez e impermeabilidade dos tecidos vegetais, conferindo resistência a ataques microbiológicos e mecânicos [228]. A lignina também promove aderência entre a celulose e a hemicelulose, sendo um polímero amorfo de natureza poliaromática com alto peso molecular, que tem como base estrutural unidades de fenil-propano [229]. É também um subproduto do pré-tratamento de biomassas

⁶⁷ sacarificação: processo de hidrólise de um carboidrato complexo como o amido ou a celulose em monossacárideos

lignocelulósicas para a produção de bioetanol de 2.ª geração, uma vez que é necessário a sua remoção para conversão de celuloses e hemiceluloses em açúcares e posterior fermentação.

A Figura 4-6 apresenta a estrutura da biomassa lignocelulósica, com a disposição da celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 4-6 – Estrutura da biomassa lignocelulósica: Celulose, Hemicelulose e Lignina, adaptado de [230] [221]



4.1.1.4 CULTURAS E MATÉRIAS VEGETAIS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Estando caracterizados os carboidratos do ponto de vista químico, importa, pois, identificar as culturas e as matérias vegetais ricas em carboidratos e, por isso, de interesse para a produção de bioetanol.

As matérias-primas agrícolas potencialmente mais interessantes para a produção de bioetanol são as plantas de crescimento rápido e de recolha anual, ricas em açúcares simples ou em polímeros glucídicos facilmente hidrolisáveis [221].

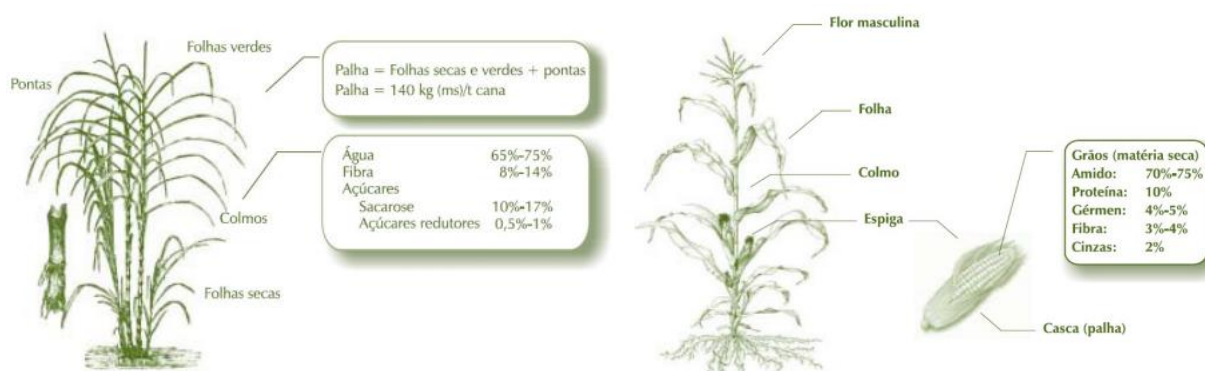
São exemplo dessas matérias-primas, a cana-de-açúcar, a beterraba, o melaço e o soro de leite, com elevado conteúdo em substratos solúveis, como a sacarose, glicose, frutose e lactose, que podem ser facilmente extraídos e convertidos em bioetanol [225]. Às culturas de cana-de-açúcar e beterraba sacarina dá-se frequentemente a designação culturas açucareiras, por terem elevada produtividade de açúcares e, consequentemente, de bioetanol [223].

Outra das matérias-primas de elevado interesse para a produção de bioetanol são os cereais, como o milho, o trigo e a cevada, e tubérculos como a batata, batata-doce e a mandioca [225]. Estes vegetais são ricos em polissacarídeos insaturados de material amiláceo, infermentescível, sendo necessário pré-tratamento para solubilização e hidrolise [225].

Por fim, outras fontes importantes de matérias-primas para produção de bioetanol são os resíduos agrícolas de natureza lignocelulósica – como por exemplo as palhas, as fibras, os carolos de milho, o bagaço de cana-de-açúcar e outras matérias residuais de culturas energéticas – e, também, os resíduos de limpeza e conservação florestal, sendo de assinalar que a fermentação é tecnologicamente mais complexa e economicamente menos competitiva neste tipo de matérias-primas [221].

A Figura 4-7 apresenta as estruturas da cana-de-açúcar e do milho – as duas culturas energéticas mais relevantes na produção mundial de bioetanol –, de onde se constata que o interesse nestes vegetais não se esgota no colmo, de onde se retira o caldo da cana-de-açúcar, ou nos grãos de milho, onde se concentra o amido.

Figura 4-7 – Estrutura da cana-de-açúcar e do milho, retirado de [223]



A Tabela 4-1 apresenta a caracterização das biomassas lignocelulosicas de várias espécies florestais e subprodutos agroindustriais, de onde se pode igualmente constatar o potencial para a produção de bioetanol.

Tabela 4-1 – Caracterização das biomassas lignocelulosicas de várias espécies florestais e subprodutos agroindustriais [221] [227]

<i>Tipo de biomassa</i>	Celulose		Hemicelulose		Lignina
	Glicose	Xilose	Arabinose	Manose	
Madeira de folhosas					
Bétula	38,2	18,5	n.d. ^{a)}	1,2	22,8
Salgueiro	43,0	24,9	1,2	3,2	24,2
Madeira de resinosas					
Espruce	43,4	4,9	1,1	12,0	28,1
Pinho	46,2	8,8	2,4	11,7	29,4
Gramíneas					
Palha de trigo	38,2	21,2	2,5	0,3	23,4
Palha de arroz	34,2	24,5	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}	11,9
Palha de milho	35,6	18,9	2,9	0,3	12,3

a) Não determinado

A Figura 4-8 sumariza as culturas e matérias-primas vegetais utilizadas na produção de bioetanol, incluindo as algas e microalgas que, apesar de não terem expressão na produção de bioetanol, também têm carboidratos na sua composição.

Sobre as algas e microalgas importa sobretudo sublinhar algumas das características que as tornam particularmente interessantes para a produção de biocombustíveis, entre os quais o bioetanol, nomeadamente o facto de a sua biomassa conter polissacarídeos como o amido e a celulose, mas não as hemiceluloses e a lignina, o que dispensa grande parte dos pré-tratamentos necessários para converter a biomassa lignocelulosica em bioetanol [231].

O conteúdo em carboidratos na biomassa das microalgas depende das espécies, das condições de cultivo e das condições ambientais, sendo de assinalar que algumas espécies, como por exemplo a *Porphyridium cruentum* e a *Spirogyra sp.*, têm elevadas quantidades de carboidratos nas suas composições – entre os 40–57% para a *Porphyridium cruentum* e entre 33–64% para a *Spirogyra sp* [232].

A Tabela 4-2 apresenta uma caracterização da composição em carboidratos de algumas das espécies de micro-algas, detalhando os carboidratos mais elementares - os monossacarídeos.

Tabela 4-2 – Caracterização dos carboidratos em algumas espécies de micro-algas, retirado de [231]

Açúcar ^a (%)	Microalga					
	<i>Chlorococcum Sp.</i>	<i>Spirulina platensis</i>	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	<i>Nitzschia closterium</i>	<i>Phaeodactylum tunicatum</i>	<i>Dunaliella tertiolecta</i>
Xilose	27	7,0	-	7,0	7,5	1,0
Manose	15	9,3	2,3	16,8	45,9	4,5
Glucose	47	54,4	74,9	32,6	21,0	85,3
Galactose	9	-	4,5	18,4	8,9	1,1
Ramnose	-	22,3	1,5	7,7	8,6	5,5
Ref.	[233]	[234]	[235]	[236]	[236]	[236]

a) Açúcares expressos como percentagem do total de carboidratos

Figura 4-8 – Matérias-primas elegíveis para a produção de bioetanol, adaptado de [225]

Substratos solúveis: sacarose, glicose, frutose e lactose podem ser facilmente extraídos e convertidos em produtos. Exemplos: cana-de-açúcar, beterraba, melaço, soro de leite.



Polissacarídeos insaturados de material amiláceo: onde há necessidade de pré-tratamento para solubilização e hidrólise.

Exemplos: Milho, mandioca, trigo, cevada, batata.

Polissacarídeos insolúveis: material de origem celulósica, hemicelulósica.



Algas e microalgas, com conteúdo elevado em carboidratos.



4.1.2 LEGISLAÇÃO COMUNITÁRIA E NACIONAL

A legislação comunitária e nacional aplicável à produção de bioetanol é semelhante à referida para os restantes biocombustíveis líquidos, abordados nos capítulos anteriores, designadamente: a nível Europeu aplica-se a Diretiva (UE) 2023/2413 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de outubro de 2023, relativa à promoção de energia de fontes renováveis (RED III) e no plano nacional, o Decreto-Lei n.º [84/2022](#), de 9 de dezembro, que completou a transposição para a ordem jurídica interna da Diretiva (UE) 2018/2001 (RED II).

É, uma vez mais, notória no enquadramento regulamentar europeu a discriminação positiva das gerações mais recentes de biocombustíveis. No caso do bioetanol temos:

- A limitação de 7% para os biocombustíveis produzidos à base de culturas alimentares, encontrando-se nesta disposição as culturas açucareiras (cana-de-açúcar, beterraba sacarina, etc.), os cereais (milho, trigo, cevada, etc.), a batata, bata-doce, mandioca, entre outras.
- Ao bioetanol produzido a partir de matérias-primas celulósicas e lignocelulósicas pode aplicar-se a modalidade de dupla contagem, o que significa que podem ser contabilizados como tendo o dobro do seu conteúdo energético para o cumprimento das metas de incorporação vinculativas dos Estados-Membros perante a Comissão Europeia (CE).
- Ao bioetanol produzido a partir de algas e microalgas, aplicam-se as disposições estabelecidas para os biocombustíveis de 3.ª geração (avançados), considerados na parte A, do Anexo IX, da RED II, que não só beneficiam de dupla contagem como devem cumprir um limite mínimo de 5,5% de participação na energia de transporte consumida como energia renovável até 2030.

Nota-se, novamente, uma preocupação com a mitigação da concorrência entre os setores dos transportes e o agroalimentar por recursos agrícolas. Assim, importa assinalar que, nos termos da regulamentação em vigor, será difícil evoluir no espaço comunitário (UE-28) para incorporações de bioetanol muito acima dos 7%, caso a sua produção não sofra uma evolução tecnológica no sentido das 2.ª e 3.ª gerações.

4.1.3 PRODUÇÃO COMUNITÁRIA E NACIONAL

Os EUA e o Brasil são os dois maiores produtores mundiais de bioetanol, respondendo por cerca 87% da produção global no ano 2021. A EU-28, no seu conjunto, produziu 5 352 milhões de litros de bioetanol em 2021, o que representou 4,4% da produção mundial (ver Figura 1-3 e Tabela 4-3).

O bioetanol norte-americano é produzido essencialmente a partir de milho e o brasileiro a partir da cana-de-açúcar.

A Tabela 4-3 apresenta dados sobre a produção, importação e consumo de bioetanol na EU-28, de 2018 a 2022, de acordo com o *Biofuels Annual 2023*, publicado pelo *Foreign Agricultural Service* do USDA.

Tabela 4-3 – Produção, Importação e Consumo de bioetanol na EU, em milhões de litros (10^3 m^3)

	2018	2019	2020	2021	2022 ^p
Produção biocombustível (10^3 m^3)	4 994	5 181	5 061	5 352	5 633
Importações biocombustível (10^3 m^3)	189	666	832	478	1 257
Exportações biocombustível (10^3 m^3)	194	648	654	262	494
Consumo biocombustível (10^3 m^3)	5 010	5 224	5 156	5 844	6 203
Capacidade produção (1.ª geração)					
• Número de biorefinarias	56	52	54	58	58
• Capacidade instalada (10^3 m^3)	7 278	7 266	7 456	8 051	8 392
• Capacidade usada	69,0%	71,0%	68,0%	66,0%	66,0%
Capacidade produção (celulósico)					
• Número de biorefinarias	2	2	2	4	4
• Capacidade instalada (10^3 m^3)	10	10	40	120	140
• Capacidade usada	50%	50,0%	50,0%	42,0%	50,0%
Coprodução					
• Grãos Secos de Destilaria e Solúveis (10^3 m^3)	3 504	3 510	3 699	3 745	4 034
• Óleo de milho (10^3 m^3)	185	201	193	197	202
Matéria-Prima (em Mton)					
• Grão de trigo	3 107	2 855	3 123	2 709	3 579
• Grão de milho	6 392	6 929	6 647	6 798	6 970
• Grão de cevada	483	364	462	521	482
• Grão de centeio	484	231	441	585	421
• Triticale	700	850	1 050	800	675
• Beterraba	6 982	8 216	5 112	7 933	6 750
• Biomassa celulósica	20	20	80	200	280
Taxa de incorporação no transporte rodoviário	5,2%	5,3%	6,0%	6,3%	6,3%

p – previsão

Fonte: USDA (U.S. Department of Agriculture), *Foreign Agricultural Service*

Os dados apresentados na Tabela 4-3 permitem constatar que, em 2022, as importações de bioetanol na UE-28 representaram cerca de 22,3% da produção endógena. Note-se que as importações da UE-28 em

2022 foram bastante elevadas comparativamente ao ano anterior, aproximando-se do triplo do verificado em 2021. No ano de 2022, os EUA e o Brasil foram os principais fornecedores de bioetanol para a UE-28.

Em 2018, as exportações dos EUA para a UE-28 estavam sujeitas a uma taxa aduaneira *anti-dumping* sobre o etanol, tanto para o etanol purificado como para o teor de etanol nos destilados leves (principalmente gasolina), fixada em 49,20€/m³, à qual acresce a taxa de importação ‘Nação Mais Favorecida’ (*MFN - Most Favored Nation*) de 102€/m³ para o etanol puro e 192€/m³ para o restante. Essas taxas limitaram significativamente as exportações de bioetanol dos EUA para a UE-28, em 2018 e nos anos anteriores, uma vez que o regime fiscal vinha desde 2013 [116].

Em 14 de maio de 2019, a UE revogou o imposto aduaneiro *anti-dumping* sobre as importações de bioetanol dos EUA, mantendo, porém, a taxa *MFN*. Para além da elevada taxa *MFN*, os requisitos de sustentabilidade mínimos para a redução de gases com efeito de estufa (GEE), estabelecidos em 50-60% dependendo da antiguidade das fábricas, continuou a limitar as importações de bioetanol. Não obstante, em 2019, a UE-28 importou 443 milhões de litros de etanol dos EUA (um aumento de 15% face a 2018) [116].

O *Foreign Agricultural Service* reportou uma retração das importações de bioetanol na UE-28 em 2021, seguido de um forte crescimento, estimando que em 2022 os EUA tenham respondido por cerca de 490 milhões de litros de etanol.

Relativamente à produção endógena, o maior produtor europeu é a França que, em 2022, representava 24,8% do bioetanol produzido no continente. Os três maiores produtores – a França, a Alemanha e a Hungria – representavam em 2022 pouco mais de metade da produção europeia de bioetanol [237].

No que respeita a matérias-primas, o milho, trigo e a beterraba sacarina são os maiores contribuidores para a produção europeia de bioetanol.

Refira-se, ainda, que Portugal não é um produtor de bioetanol. Todas as incorporações de bioetanol verificadas no mercado nacional resultam de importações.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas na produção de bioetanol devem sofrer um processo de pré-tratamento de forma a converter os respetivos carboidratos em monossacarídeos fermentescíveis.

Conforme se depreende, a intensidade do pré-tratamento depende do tipo de matéria prima. Por exemplo, é relativamente simples obter substratos solúveis da cana-de-açúcar e da beterraba sacarina, os quais são facilmente hidrolisáveis para monossacarídeos fermentescíveis. Já a sacarificação de matéria amilácea, como o milho e outros cereais, é um pouco mais complexa. O pré-tratamento de material lignocelulósico é bastante mais complexo e, consequentemente, mais oneroso.

Neste subcapítulo, em função das respetivas especificidades, serão apresentados separadamente os métodos de pré-tratamento das matérias-primas açucareiras, amiláceas e lignocelulósicas.

4.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS AÇUCAREIRAS

A produção de bioetanol a partir de matérias-primas açucareiras, como por exemplo a cana-de-açúcar ou a beterraba, é mais simples do que a produção via matérias amiláceas, como o trigo e o milho, bem como a partir das matérias lignocelulósicas, como o bagaço da cana.

Nos casos de matérias amiláceas ou celulósicas há a necessidade da transformação da matéria-prima em açúcares simples, normalmente via processos enzimáticos, enquanto na cana e na beterraba os açúcares já estão disponíveis na biomassa [223].

Os processos industriais de produção de bioetanol e de açúcar têm várias etapas comuns, sobretudo nas etapas de pré-tratamento da matéria-prima. No caso da indústria de cana-de-açúcar, a cana chega às fábricas, é pesada, passa por uma secção de lavagem – que pode ser via seca ou húmida –, e segue para uma secção de preparação (para realizar o que na indústria brasileira se designa por ‘preparo da cana’) [223].

No ‘preparo da cana’ os objetivos são os seguintes: (i) desfazer a estrutura da cana e desagregar o tecido fibroso, (ii) romper as células que contêm o caldo, (iii) obter a granulometria adequada para o processamento dos tecidos fibrosos e (iv) melhorar e homogeneizar a densidade [238]. A secção de ‘preparo da cana’ é tipicamente um processo em contínuo com jogos de facas e desfibradores, sob esteiras, incluindo um ainda electroimã para retirar pedaços de ferro, arames e outros metais que possam danificar os sistemas de moagem a jusante.

Nas fabricas recentes, o caldo é extraído por moagem (ver Figura 4-10) ou por difusão (Figura 4-11), segregando-se o bagaço de cana [223]. O bagaço de cana é geralmente queimado em cogerações,

podendo, todavia, em unidades modernas ser utilizado como matéria-prima para o bioetanol de 2.ª geração [223].

Na extração do caldo adota-se o método de embebição para melhorar a eficiência do processo de extração. No caso de extração por moagem, a embebição consiste em adicionar água ou caldo diluído nas moendas para diluir sequencialmente a sacarose remanescente no bagaço [223].

Uma vez extraído importa condicionar o caldo, filtrando-o, tratando-o quimicamente com anticoagulantes e ajustando o pH [223].

Ao caldo tratado adiciona-se melaço e xarope, proveniente da produção de açúcar, para se obter o mosto para fermentação [225]. O mosto é aquecido acima de 100°C para eliminar microrganismos, é centrifugado e decantado para eliminar resíduos sólidos e é arrefecido até aos 30°C, estando em condições de passar à fase de fermentação [223].

A Figura 4-9 apresenta um esquema de pré-tratamento da cana-de-açúcar para a produção de bioetanol.

Figura 4-9 – Esquema de pré-tratamento da cana-de-açúcar para a produção de bioetanol

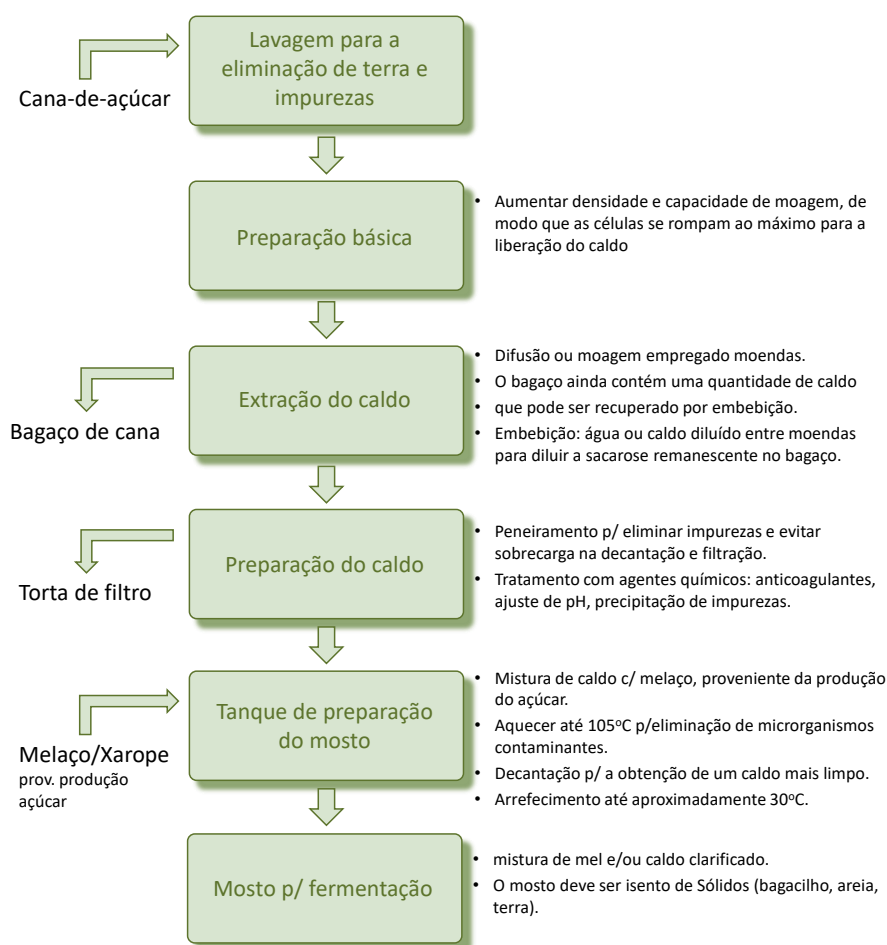


Figura 4-10 – Fábrica com extração do caldo de cana-de-açúcar por moagem [239]



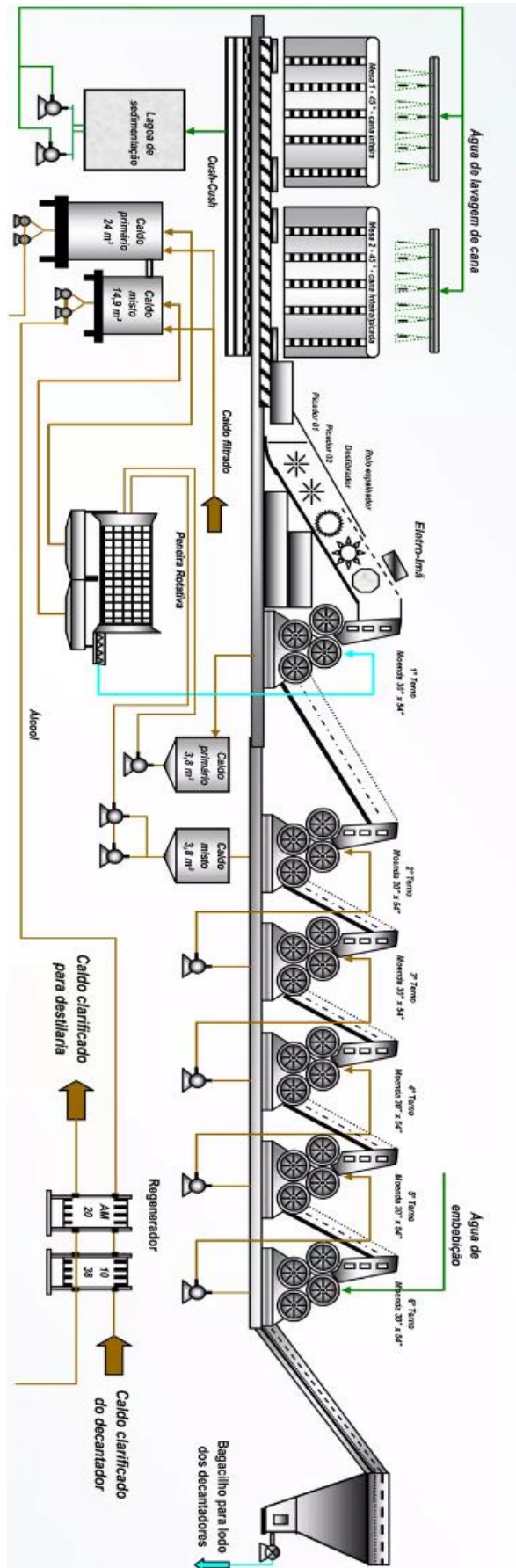
Água de lavagem de cana



Picador de cana



Desfibrador de cana



Peneira rotativa



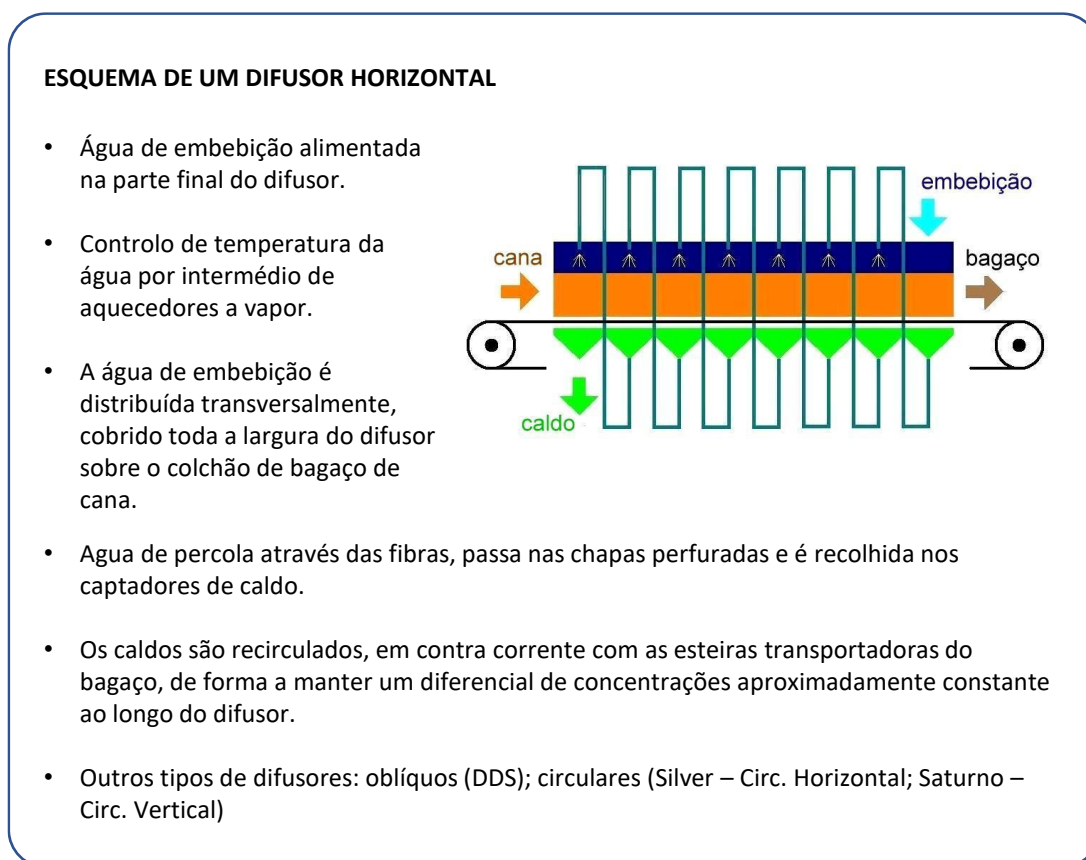
Moendas



A extração do caldo da cana-de-açúcar por difusão é um processo mais recente, que teve como motivações melhorar a eficiência da extração, todavia, é um processo mais lento do que a moagem [239].

Os difusores, na realidade, são lixiviadores no qual a extração da sacarose se faz por lavagens sucessivas com a sacarose a passar por diluição para a solução com menor concentração. Para que o processo seja eficiente um bom ‘preparo da cana’ é essencial [239]. A Figura 4-11 apresenta esquematicamente e descreve o funcionamento de um difusor horizontal de cana.

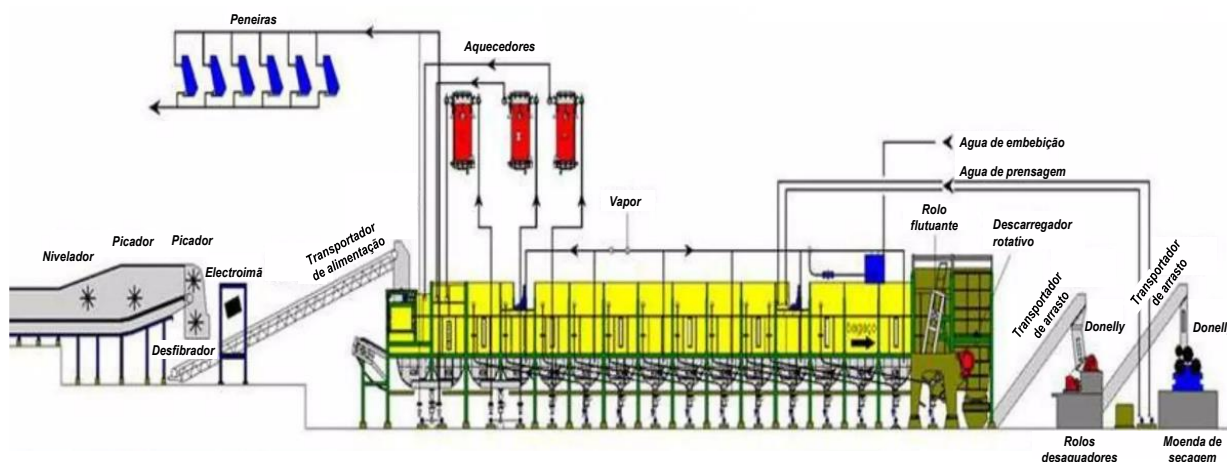
Figura 4-11 – Esquema de funcionamento do difusor de cana [239]



No que respeita à beterraba sacarina, os processos de pré-tratamento têm muitas semelhanças aos descritos para a cana-de-açúcar. O que diferencia os dois processos industriais é o ‘preparo da beterraba’ para obter o melaço.

Ao chegar à fábrica, a beterraba passa por um processo de limpeza e é laminada em fatias finas. Essas fatias são lavadas em água quente, em difusores, para a extração da sacarose. O caldo é filtrado e decantado e a torta fibrosa serve de alimento para animais [223].

Figura 4-12 – Fábrica com extração do caldo de cana-de-açúcar por difusão (de Smet) [239]



4.2.2 PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS AMILÁCEAS

A produção de bioetanol a partir de matérias-primas amiláceas, como por exemplo o milho, o trigo, a cevada, a mandioca ou a batata, sendo mais complexa que a produção via culturas açucareiras, assenta em tecnologias maduras e custo-eficientes.

Na realidade, a produção de biodiesel com recurso ao milho tem sido a via preferencial adotada na indústria norte-americana, mais concretamente nos EUA - o maior produtor mundial –, que responde por aproximadamente 50% do bioetanol produzido globalmente.

No presente subcapítulo caracterizam-se fundamentalmente os processos de pré-tratamento do milho enquanto matéria-prima de produção de bioetanol. Importa sublinhar que as tecnologias de produção de bioetanol a partir de milho são, de certa forma, representativas das adotadas para as outras matérias amiláceas, ou seja, os processos de pré-tratamento encontram muitas semelhantes que, mais adiante, se irão identificar.

Assim, existem dois processos utilizados nas fábricas de bioetanol de milho, designadamente moagem seca e a húmida [223]. A moagem húmida foi a mais adotada até aos anos noventa, contudo, a via seca encontra-se presentemente consolidada como o processo mais comum na produção do bioetanol de milho [223]. Tal facto decorre de o processo seco ter um menor custo, ainda que não produza a grande variedade de coprodutos que resulta da via húmida [223].

Na via húmida, a separação das diferentes frações do grão de milho, permite a recuperação de proteínas, nutrientes, óleo, amido e dióxido de carbono, enquanto na via seca o grão de milho moído é adicionado a água e enzimas, promovendo a hidrólise do amido em açúcares, tendo como resultado bioetanol e um

único coproduto o DDGS (*Dried Distillers Grain with Solubles*), um suplemento proteico utilizado para alimentação animal [223] [240].

Tanto na via seca como na húmida, o processo industrial inicia-se com a receção do milho nas fábricas, sendo pesado, inspecionado e armazenado em silos [241]. O milho deve passar por processos de limpeza e secagem prévios ao armazenamento, que garantam a qualidade, uniformidade e estabilidade dos grãos [241]. A limpeza do milho ocorre nos *'scalpers'*, que removem as folhas, os caules, os sabugos e os detritos remanescentes, passando também por um electroimã para remover materiais metálicos presentes [241].

Na via seca, cujo processo industrial se descreve seguidamente, o grão deve ser peneirado e moído. Utilizam-se geralmente moinhos de martelo para obter a farinha de milho [241]. A farinha deve ser fina, de preferência, e o tamanho das partículas uniforme, uma vez que a qualidade da moagem afeta diretamente a eficiência do processo de produção do bioetanol [241].

A granulometria da farinha de milho é relevante na medida em que as farinhas muito finas, apesar de favorecerem as etapas de cozimento e de liquefação, dificultam a jusante na destilação a separação do DDGS do bioetanol e da água [241].

Após moagem dá-se início à etapa de cozimento, no qual o amido da farinha é preparado física e quimicamente para fermentação [242]. A farinha é misturada com água, introduz-se a enzima α -amilase e o pH é ajustado para 5,8 [242]. A mistura é aquecida até aproximadamente 90°C, mantendo-se a temperatura por 30 a 45 minutos, o amido de milho absorve a água, a viscosidade da mistura aumenta, formando-se uma pasta - esta fase também pode ser designada por gelatinização [241] [242].

Seguidamente ocorre a fase de liquefação, na qual se diminui a viscosidade da mistura, e que pode ser subdividida em liquefação primária e secundária. Na liquefação primária, a pasta é bombeada para um *jet cooker*, onde permanece 5 minutos a 105°C, sendo seguidamente arrefecida através de um condensador de *flash* atmosférico ou de vácuo [242]. Na liquefação secundária, e após arrefecimento para uma temperatura de aproximadamente 85°C, a mistura mantém-se durante 1 a 2 horas em tanques de liquefação permitindo à enzima α -amilase decompor o amido em dextrinas mais simples [242].

A α -amilase hidrolisa apenas as ligações glicosídicas α -1,4 da amilose e da amilopectina (ver Figura 4-5), reduzindo o amido a dextrinas - carboidratos de baixo peso molecular produzidos por hidrólise [241] [242].

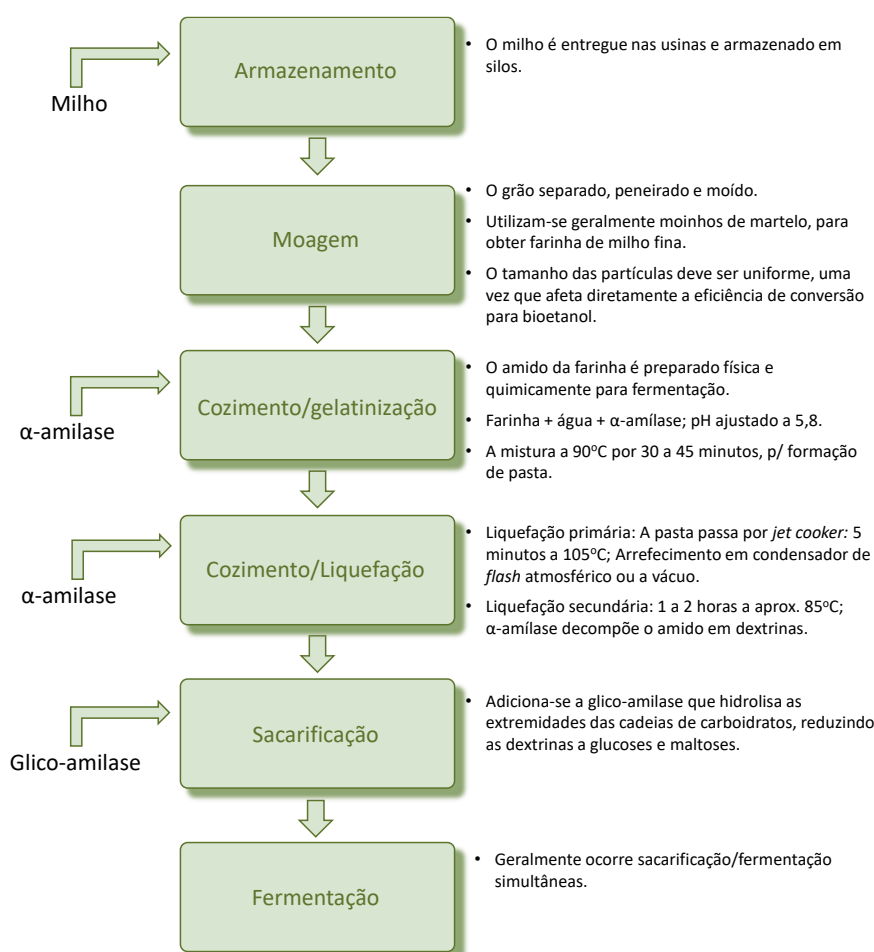
Seguidamente dá-se a etapa de sacarificação, adicionando-se a enzima glico-amilase que irá promover a hidrolisação das ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6, atuando nas extremidades das cadeias de carboidratos, reduzindo os amidos a glucoses e maltoses (ver Figura 4-3 e Figura 4-4) [242]. O pH adequado à glico-amilase deve ser entre 4,5 e 5,0 [241].

Os carboidratos na forma de monossacarídeos - glucose, no caso do amido – são fermentescíveis e, nessa medida, convertíveis em bioetanol.

Importa referir que o processo de formação de açúcares é muito rápido no início, tornando-se mais lento em pouco tempo, o que promove a sacarificação e fermentação em simultâneo por forma a reduzir o tempo de residência nos reatores [223]. Na realidade, torna-se difícil fazer um recorte claro da hidrólise do amido no processo seco: a α -amilase é inicialmente adicionada na fase de cozimento, a hidrólise ocorre logo na fase de liquefação e prolonga-se na etapa sacarificação, com adição da glico-amilase, mantendo-se ainda na fermentação/sacarificação simultâneas. Assume-se por simplificação que: (i) na Liquefação o amido é convertido em dextrinas por ação da α -amilase; (ii) na sacarificação as dextrinas são convertidas em glucose por ação da glico-amilase; (iii) na fermentação a glucose é convertida em bioetanol [242].

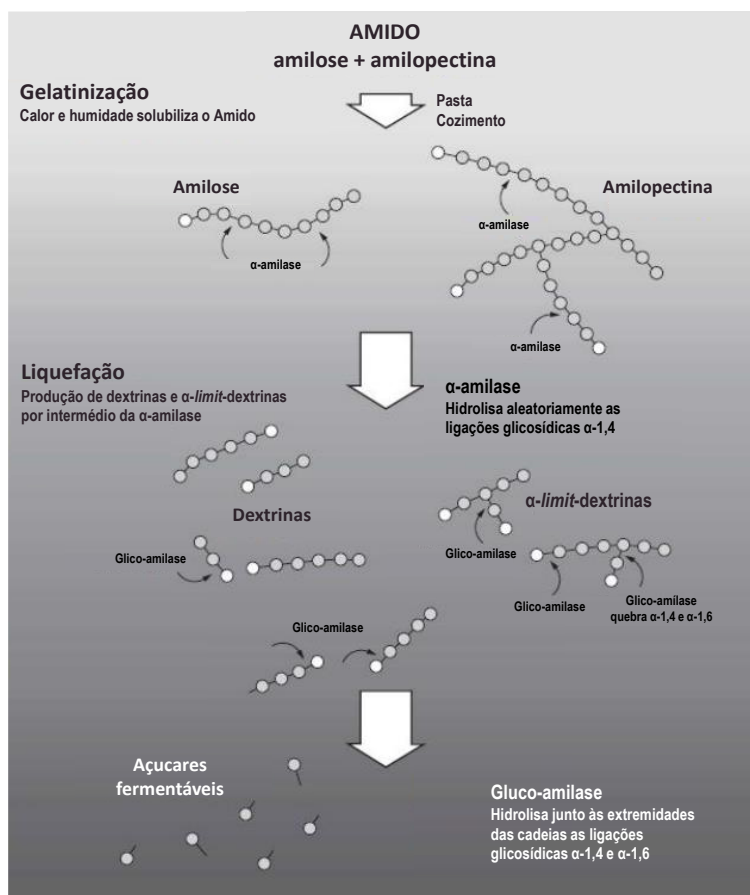
A Figura 4-13 apresenta o esquema de pré-tratamento do milho para a produção de bioetanol pela via seca.

Figura 4-13 – Esquema de pré-tratamento do milho para a produção de bioetanol pela via seca [240]



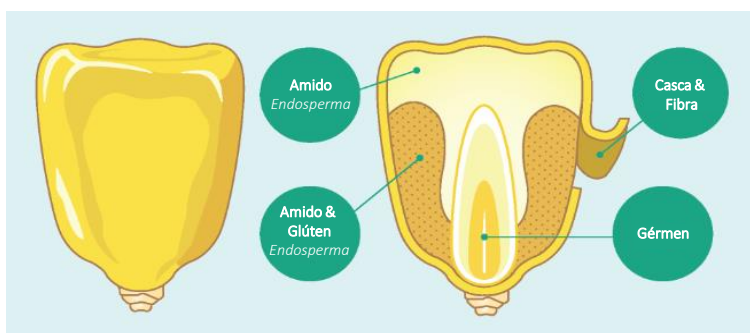
A Figura 4-14 apresenta o esquema de hidrolisação do amido.

Figura 4-14 – Esquema de hidrolisação do amido [241]



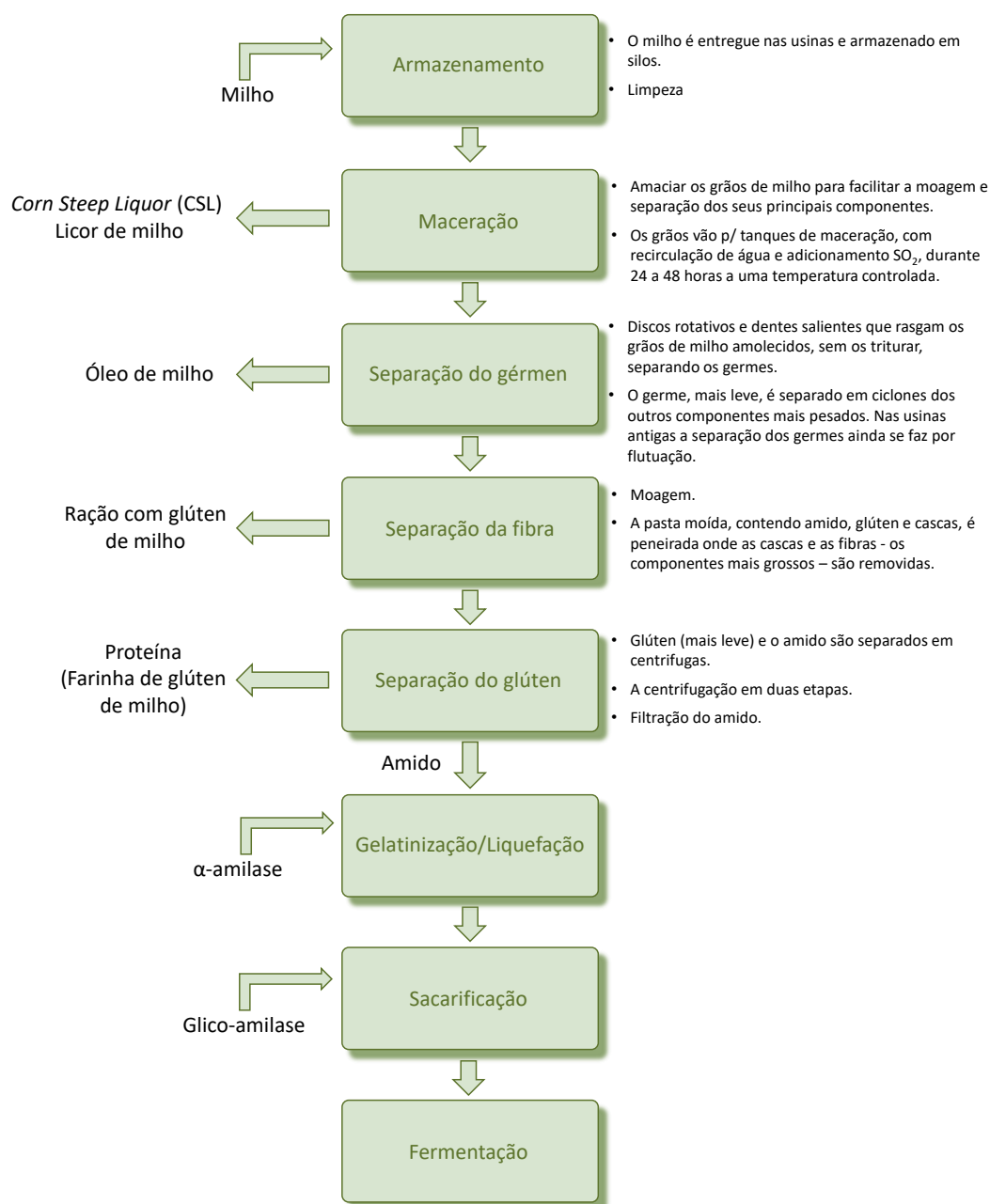
Na moagem via húmida, o grão deve ser separado nas suas principais frações: gérmem, glúten, fibras e amido (ver Figura 4-15) [242].

Figura 4-15 – Composição simplificada de um grão de milho [243]



Essa separação é realizada essencialmente por processos físicos: limpeza dos grãos, maceração, moagens sucessivas para separação do gérmen e fibra, centrifugação para separar a proteína, até se obter o amido [240] [244]. A sequenciação dessas etapas é tipicamente a ilustrada na Figura 4-16.

Figura 4-16 – Esquema de pré-tratamento do milho para a produção de bioetanol pela via húmida [240]



A primeira etapa é, à semelhança da moagem pela via seca, a receção, limpeza e armazenamento do milho. Seguidamente dá-se a maceração, com o objetivo de amaciar os grãos de milho para facilitar a moagem e separação dos seus principais componentes [244]. Neste processo os grãos são depositados nos tanques

de maceração, com recirculação de água e adicionamento de dióxido de enxofre (SO_2), durante 24 a 48 horas a uma temperatura controlada [244] [245]. A água de maceração do milho tem na sua composição um tipo de licor de milho - *CSL, Corn Steep Liquor* - com aplicações diversas, nomeadamente na composição de rações e como nutriente de microrganismos que tomam parte na síntese de antibióticos e enzimas presentes na fermentação do bioetanol [240].

Os grãos de milho húmidos e amolecidos – com cerca de 45% de água – passam para a secção de degerminação, que consiste em máquinas com discos rotativos e dentes salientes que rasgam os grãos de milho amolecidos, sem os triturar, separando os germes [245]. A polpa contendo os germes, casca, glúten e amido passa por ciclones onde o germe, mais leve, é separado dos outros componentes mais pesados [245]. Nas fábricas antigas a separação dos germes ainda se faz por flutuação. Os germes são utilizados para se obter o óleo de milho [240].

A polpa que sai da secção de degerminação é moída, resultando numa redução considerável do tamanho das partículas [245]. A pasta moída, contendo amido, glúten e cascas, é peneirada onde as cascas e as fibras – os componentes mais grossos – são removidas [245]. As fibras são orientadas para a produção de rações animais com glúten de milho [240].

A pasta contendo amido e glúten é concentrada e as partículas mais leves de glúten são separadas das partículas de amido mais pesadas em centrifugas [245]. A centrifugação do amido é realizada em duas etapas e o amido da segunda etapa de separação é filtrado, podendo ser seco para se obterem amidos secos [245]. O glúten de milho (proteína vegetal) destina-se a farinhas [240].

A partir do momento em que se obtém o amido, o processo industrial torna-se bastante semelhante ao descrito para a moagem via seca, incluindo as etapas de cozimento, liquefação e sacarificação, tendo em vista a obtenção de açúcares fermentescíveis [242].

Uma vez descritos os processos de pré-tratamento do milho que antecedem a fermentação, tendo em vista a produção de bioetanol, importa sublinhar que, no essencial, os processos industriais utilizados para as outras matérias-primas amiláceas seguem os mesmos princípios, sobretudo os descritos para a moagem seca [246]. Sequencialmente ocorre (i) a limpeza e preparação das matérias-primas, (ii) um conjunto de processos essencialmente mecânicos para a obtenção das farinhas de amido e (iii) os processos enzimáticos de liquefação e sacarificação, nos quais o amido é hidrolisado em glucoses e maltoses [246].

4.2.3 PRÉ-TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS

A produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica requer pré-tratamentos muito intensivos das matérias-primas, sendo esta, efetivamente, a fase mais crítica da cadeia de valor.

Ao longo deste subcapítulo tem-se associado o pré-tratamento das matérias-primas a todas as etapas que antecedem a fermentação, ou seja, a todo o processamento da biomassa de forma a convertê-la em açúcares fermentescíveis.

Nessa perspectiva, às culturas açucareiras o pré-tratamento inclui a preparação básica, a extração/preparação do caldo e do mosto (ver Figura 4-9). Nas matérias-primas amiláceas fazem parte do pré-tratamento a moagem, o cozimento, a liquefação e a sacarificação (ver Figura 4-13 e Figura 4-16), onde se inclui a hidrólise enzimática dos amidos para se obterem os açúcares fermentescíveis. Na biomassa lignocelulósica a cadeia de processos é maior e, sobretudo, mais complexa.

Na literatura publicada sobre a produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica, assume-se geralmente como pré-tratamento o processamento da matéria-prima a montante da hidrólise enzimática. Este aspeto deve-se à complexidade e à diversidade de tecnologias inerente à etapa de preparação de matérias-primas que, conforme se referiu, é a mais decisiva para a viabilidade técnico-económica da produção de bioetanol a partir da biomassa lignocelulósica.

Neste subcapítulo, por uma questão de coerência, continua a assumir-se como pré-tratamento todas as etapas que antecedem a fermentação. Pelo que, há que distinguir os processos de pré-tratamento antes da hidrólise enzimática e a hidrólise enzimática propriamente dita, sendo que a última também faz parte do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Assim, como ponto prévio, o que na literatura publicada se designa normalmente por pré-tratamento da biomassa lignocelulósica neste subcapítulo corresponde a uma parte do pré-tratamento – o pré-tratamento antes da hidrólise enzimática.

Os processos de pré-tratamento, que antecedem a hidrólise, têm como finalidade (i) fragilizar e/ou remover as hemiceluloses e ligninas, (ii) reduzir a cristalinidade da celulose e (iii) aumentar a porosidade dos materiais. Nestes processos deve ainda evitar-se a degradação e a perda de carboidratos, assim como mitigar a formação de agentes inibidores de fermentação [221].

Existe uma grande diversidade de processos disponíveis tendo em vista a preparação das matérias-primas para a hidrólise enzimática, entre os quais os seguintes: (i) processos físicos como a fragmentação mecânica e a extrusão, (ii) processos de tratamento químico ácidos ou alcalinos, (iii) processos físico-químicos que recorrem a métodos como a explosão a vapor, a explosão de fibras com amoníaco ou a água líquida sobreaquecida e (iv) processos biológicos envolvendo a utilização de fungos e microrganismos [221].

Os processos mecânicos têm como finalidade modificar as características funcionais da biomassa lignocelulósica, através da redução do tamanho e cristalinidade das partículas, aumentando a área específica e reduzindo o grau de polimerização [227]. Podem ser utilizados na preparação da biomassa para facilitar a acessibilidade a tratamentos químicos ou biológicos posteriores. Os processos mecânicos têm a desvantagem de serem intensivos em energia e não removem a lignina [247].

O pré-tratamento ácido tem a finalidade de solubilizar a hemicelulose, tornando a celulose mais suscetível à hidrólise enzimática [248]. Este tipo de pré-tratamento é muito eficiente na recuperação da hemicelulose, todavia, não é eficaz relativamente à dissolução da lignina - pode, ainda assim, quebrar a sua estrutura e facilitar a hidrólise enzimática da celulose [247]. Este método pode ser realizado com temperaturas elevadas e concentrações ácidas baixas (diluição elevada) ou com temperaturas baixas e concentrações elevadas (baixa diluição) [247], sendo o processo de baixa acidez e temperatura elevada o mais utilizado de entre os pré-tratamentos químicos [227].

O pré-tratamento alcalino também pode ser utilizado na preparação da biomassa lignocelulósica, sendo essencialmente orientado para a remoção das ligninas, o que irá facilitar a hidrolisação da celulose e da hemicelulose [249]. Tem a vantagem adicional de remover os grupos acetil e os ácidos urónicos da hemicelulose, os quais impactam negativamente a atuação das enzimas [249]. O pré-tratamento alcalino adota condições operatórias - pressões e temperaturas - menos exigentes do que as das outras tecnologias de pré-tratamento. Todavia, tem tempos de residência muito elevados, na ordem de horas ou dias, em vez de minutos ou segundos [250].

Os tratamentos físico-químicos são os métodos mais utilizados, sobretudo a explosão a vapor [248]. Neste método a biomassa é submetida a vapor pressurizado (a 160-260°C), durante um período curto, seguida de despressurização rápida até à pressão atmosférica [227]. Dá-se a rotura da estrutura lenhosa e das fibras, ocorre a auto-hidrólise dos grupos acetil presentes na hemicelulose e, como resultado, dá-se uma redistribuição da lignina na biomassa, permitindo a sua remoção [227]. Na explosão a vapor podem formar-se agentes inibidores da fermentação [251]. A explosão com vapor também pode ser implementada com catalisadores (H_2SO_4 ou SO_2).

O tratamento por Explosão de Fibras com Amoníaco ou AFEX – *Ammonia Fiber Explosion* – é também um processo físico-químico baseado em princípios semelhantes à explosão a vapor. Os materiais são expostos a amoníaco líquido (NH_3), a elevada temperatura e pressão, seguido de despressurização rápida com expansão do NH_3 para fase gasosa provocando a dilatação e rutura das fibras [252] [248]. O processo AFEX tem como resultado uma matéria sólida, ao contrário de lamas da explosão a vapor [247], sendo bastante eficiente na modificação/remoção da lignina, mantendo a celulose e hemicelulose intactas e tornando-as

mais suscetíveis à hidrólise enzimática [227]. O pré-tratamento AFEX não origina compostos inibidores dos processos biológicos a jusante [252].

O cozimento dos materiais lignocelulósicos em Água Líquida Sobreaquecida (ALS) é outro processo utilizado (inclusive na indústria da celulose), que tem como objetivo solubilizar a hemicelulose, tornando a celulose mais acessível à hidrólise enzimática [248]. O método requer água pressurizada a temperaturas muito elevadas - entre 200-230°C – e decorre num período de aproximadamente 15 minutos, no decurso do qual a biomassa lignocelulósica é alterada estruturalmente e parcialmente dissolvida (entre 40-60 wt.%) [248]. As lamas resultantes devem ser filtradas, de onde resulta uma fração sólida, rica em celulose, e outra líquida rica em açúcares da hemicelulose [227]. O tratamento nas condições adequadas minimiza a formação de compostos inibidores dos processos a jusante [248].

Os tratamentos biológicos tomam partido da possibilidade de alguns fungos degradarem a biomassa lignocelulósica. Por exemplo, os fungos da podridão branca, conseguem quebrar a lignina e os fungos da podridão castanha, são capazes de despolimerizar rapidamente os materiais celulósicos [253]. Estes processos têm vantagens ambientais, todavia, atingem taxas baixas de hidrólise por comparação às outras tecnologias.

Existem outros métodos de pré-tratamento que, não tendo sido descritos anteriormente, estão identificados na literatura específica, apresentando algum potencial. São exemplos desses métodos a irradiação com raios gama, feixes de eletrões ou micro-ondas, a explosão com CO₂, a utilização de solventes orgânicos com catalisadores ácidos, o tratamento com líquidos iónicos, entre outros [221] [227].

Conforme se depreende, as opções disponíveis para preparar as biomassas lignocelulósicas para a hidrólise enzimática são muita vastas, não sendo presentemente razoável apresentar um processo *standard* que seja igualmente eficaz numa tão elevada diversidade de matérias [227]. Da mesma forma, também não se pode assumir que uma tecnologia eficiente com uma determinada biomassa o seja igualmente com outra [227]. A escolha dos processos depende muito da matéria-prima, levando sempre em linha de conta os custos associados [227].

A Tabela 4-4 e seguintes descrevem com maior detalhe os métodos de pré-tratamento referidos para as matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, nas fases que antecedem a hidrólise enzimática.

Tabela 4-4 – Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática

Processo	Descrição
Fragmentação mecânica	Tem como finalidade a redução do tamanho das partículas e da cristalinidade da biomassa lignocelulósica, aumentando a área específica e reduzindo o grau de polimerização [227]. Pode ser efetuado por moagem, trituração ou estilhaçamento, dependendo da granulometria pretendida [252]. Tem como desvantagem os consumos energéticos e a incapacidade em remover a lignina, o que não favorece a ação das enzimas [247].
Extrusão	Extrusão é um processo que submete as matérias-primas a temperaturas e pressões elevadas, durante um tempo curto, modificando as características funcionais da biomassa por ação de calor, vapor de água, cisalhamento e compressão [227]. É um processo contínuo, com diversos estudos a demonstrarem melhorias significativas na recuperação de açúcares em diferentes matérias-primas, sendo adaptável à escala de projetos industriais [254]. Não produz frações líquidas pelo que não há necessidade tratamento de efluentes [255]. É um método em fase de desenvolvimento, todavia, demonstra um elevado potencial sendo adequado a vários tipos de biomassa [227].
Pré-tratamento ácido	Tem como objetivo solubilizar a fração de hemicelulose e dessa forma tornar a celulose mais acessível às enzimas [248]. A biomassa sofre exposição a uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) – mais utilizado – ou ácido clorídrico (HCl). Pode ser realizado com temperaturas elevadas e concentrações ácidas baixas (dilução elevada) ou com temperaturas baixas e concentrações elevadas [247]. Processo com elevada acidez (ácido concentrado): As condições operativas menos exigentes, como as temperaturas na ordem dos 40°C, são uma vantagem, todavia, têm como consequência elevadas concentrações de ácido (entre 30-70%), aumentando de forma expressiva a corrosão do processo [227]. Os processos com elevada acidez requerem recuperação dos ácidos e a subsequente neutralização, produzindo grandes quantidades de gesso [227]. Os elevados CAPEX e OPEX reduzem o interesse industrial do pré-tratamento ácido [247]. Processo com baixa acidez (ácido diluído): É o método mais utilizado de entre os pré-tratamentos químicos [227]. Pode ser utilizado como pré-tratamento ou fazer parte da hidrólise para obter carboidratos fermentescíveis [247]. É um pré-tratamento que remove e recupera de forma muito eficiente as hemiceluloses e as converte em açúcares solúveis – elevada taxa de conversão de xilano em xilose. Com a remoção da hemicelulose, a hidrólise da celulose tem rendimentos que se aproximam dos 100% [256]. Dois tipos de pré-tratamento com ácido diluído: • com baixa carga de matéria sólida: substrato/solução ácida = 5-10 wt.%, c/ temperatura elevada ($T > 160$ °C) e processo contínuo; • com alta carga de matéria sólida: substrato/solução ácida = 10-40 wt.%, c/ temperatura mais baixa ($T < 160$ °C) e processo <i>batch</i> [256]. O desempenho do processo é favorecido com temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais curtos, melhorando a recuperação da xilose e a hidrólise enzimática da celulose. Dependendo do substrato e das condições utilizadas, é possível obterem-se conversões da hemicelulose em açúcares fermentescíveis entre os 80 a 95%, com processos de baixa acidez [257]. Dependendo das condições operatórias, em particular a temperatura, o pré-tratamento com ácido mais diluído pode originar produtos resultantes da degradação dos açúcares, tais como o furfural, hidroximetilfurfural e aromáticos derivados da lignina, que impactam negativamente a fermentação. Ainda assim, menos do que num pré-tratamento com ácido concentrado [248]. Conforme se referiu, o pré-tratamento ácido permite remover quase 100% da hemicelulose, todavia, não é eficaz relativamente à dissolução da lignina. Pode, no entanto, quebrar a sua estrutura, promovendo a hidrólise enzimática da celulose [247]. Por comparação aos pré-tratamentos físico-químicos, como a explosão a vapor ou o AFEX, o pré-tratamento com ácido diluído é mais dispendioso. A neutralização do pH é sempre necessária para os processos de hidrólise enzimática e de fermentação [256].

Tabela 4-5 – Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática, continuação

Processo	Descrição
Pré-tratamento alcalino	Apesar de ser um método menos utilizado do que o pré-tratamento ácido, algumas substâncias alcalinas podem ser utilizadas nos materiais lignocelulósicos [256], como por exemplo os hidróxidos de sódio (NaOH), de potássio (KOH), de cálcio (Ca(OH)₂) ou de amónio (NH₄OH). A solução de NaOH é a mais estudada no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica [257], causando a sua dilatação, o aumento da superfície interna, a diminuição da cristalinidade, a quebra da estrutura da lignina e das ligações entre a lignina e os polissacarídeos constituintes da biomassa lignocelulósica [257]. Na realidade, o pré-tratamento alcalino está essencialmente orientado para a remoção das ligninas, o que irá facilitar posteriormente a hidrolisação da celulose e da hemicelulose. Para além disso, também remove os grupos acetil e os ácidos urónicos da hemicelulose, os quais impactam negativamente a atuação das enzimas [249]. O pré-tratamento alcalino adota condições operatórias - pressões e temperaturas - mais baixas de que as outras tecnologias de pré-tratamento. Todavia, apesar de poder ser efetuado em condições ambiente, o pré-tratamento alcalino tem tempos de residência na ordem de horas ou dias, em vez de minutos ou segundos [250]. Trata-se de um processo que causa menor degradação de açúcares do que os tratamentos ácidos e demonstra maior aptidão para resíduos agrícolas do que materiais lenhosos [248]. A perda possível de açúcares fermentescíveis e a formação de agentes inibidores de fermentação deve ser levada em linha de conta na otimização das condições operativas. Conforme se referiu, a cal (Ca(OH)₂) também pode ser usada nos pré-tratamentos alcalinos, sendo uma solução mais segura e com um menor custo do que o NaOH e o KOH [227]. A cal pode ser recuperada do hidrolisado pela reação com CO₂, sendo o carbonato posteriormente [227].
Explosão a vapor	É o pré-tratamento físico-químico mais utilizado [248]. A biomassa é submetida a vapor pressurizado (a 160-260°C), durante alguns segundos até vários minutos, seguida de depressurização rápida até à pressão atmosférica [227]. Neste processo dá-se a desfibrilação (destruição das fibras) e rompimento da estrutura lenhosa e a auto-hidrólise dos grupos acetil presentes na hemicelulose, formando ácido acético [227]. A água também pode comportar-se como um ácido a elevadas temperaturas [227]. A solubilização e remoção da hemicelulose aumenta a acessibilidade das enzimas às microfibrilas de celulose, favorecendo a hidrólise da celulose. Como resultado, dá-se uma redistribuição da lignina na biomassa, permitindo a sua remoção [227]. O processo de explosão a vapor tem algumas vantagens sobre outras tecnologias de pré-tratamento, designadamente um menor impacto ambiental, baixo consumo energético, menor CAPEX, maior eficiência energética, melhores condições de segurança e elevada recuperação de açúcares [248]. Por exemplo, a fragmentação mecânica requer 70% mais energia do que o pré-tratamento com explosão a vapor [250]. Podem formar-se agentes inibidores da fermentação [251], sendo esta a principal desvantagem desta tecnologia. compostos gerados. Os inibidores dependem das matérias-primas tratadas, incluindo os derivados furânicos – designadamente o furfural e o HMF (5-hidroximetilfurfural) resultantes da degradação das pentoses e hexoses, respetivamente -, os ácidos fracos – o ácido acético, formado a partir dos grupos acetil presentes na hemicelulose, o ácido fórmico e levulínico, derivados da degradação do furfural e do HMF – e uma vasta gama de compostos fenólicos – obtidos através do craqueamento da lignina [248].
Explosão a vapor com H₂SO₄ ou SO₂	A utilização de uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou dióxido de enxofre (SO₂) gasoso, antes de um pré-tratamento de explosão a vapor, permite reduzir tempo de exposição e a temperatura do processo, associado a uma melhoria da recuperação de açúcares e redução de formação de agentes inibidores da hidrólise enzimática [258]. O H₂SO₄ funciona como um catalisador ácido forte, melhorando a remoção da hemicelulose a hidrólise da celulose, aumentando a recuperação de açúcares [250]. Todavia, também promove maior formação de agentes inibidores da fermentação [227]. O SO₂ é um catalisador menos agressivo do que o H₂SO₄, ainda que, na forma gasosa, possa penetrar mais rapidamente no material. A remoção da hemicelulose, a hidrólise da celulose e a formação inibidores com SO₂ é menor do que com H₂SO₄ [250]. Por outro lado, o SO₂ promove menos corrosão do que o H₂SO₄ [258]. A explosão a vapor com catalisador é uma tecnologia interessante, testada numa grande variedade de matérias lignocelulósicas [258]. Contudo, apresenta a desvantagem de necessitar de equipamentos adaptados a ambientes ácidos, o que impacta negativamente nos CAPEX e OPEX do processo [248].

Tabela 4-6 – Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática, continuação

Processo	Descrição
Água líquida sobreaquecida	O cozimento dos materiais lignocelulósicos em Água Líquida Sobreaquecida (ALS) é um processo hidrotérmico amplamente utilizado na indústria da celulose [247], que tem como objetivo solubilizar a hemicelulose, tornando a celulose mais acessível e, também, evitar a formação de agentes inibidores [248]. A água é pressurizada por forma a manter-se no estado líquido a temperaturas muito elevadas - entre 200-230°C. O tratamento decorre num período de aproximadamente 15 minutos, no decurso do qual a estrutura da biomassa lignocelulósica é alterada [248]. Parte considerável da matéria lignocelulósica é dissolvida (entre 40-60 wt.%): 4-22 wt.% da celulose; 35-60 wt.% da lignina e a totalidade da hemicelulose. A remoção total da lignina não se consegue, por ocorrer re-condensação de componentes solúveis da lignina [248]. O pH mantém-se entre 4 e 7 por forma a minimizar a degradação de monossacarídeos e a formação de agentes inibidores [248] [257]. As lamas geradas pelo processo devem ser filtradas, de onde resulta uma fração sólida, rica em celulose, e outra líquida rica em açúcares da hemicelulose [227]. O processo pode ter duas etapas, permitindo melhorar a recuperação dos açúcares da hemicelulose e o rendimento da hidrólise enzimática [227]. O processo tem como vantagens não serem utilizados produtos químicos e o ambiente reacional não ser corrosivo. Não existe necessidade de trituração da matéria-prima, evitando alguns consumos energéticos. Por comparação ao método de explosão a vapor, esta tecnologia apresenta uma melhor recuperação de pentoses (hemicelulose) e uma mais baixa formação de agentes inibidores [247]. No entanto, é um processo de elevada intensidade em água e energia [248].
Explosão de Fibras com Amoníaco	O tratamento por Explosão de Fibras com Amoníaco ou AFEX – <i>Ammonia Fiber Explosion</i> – é um processo físico-químico baseado num princípio semelhante à explosão a vapor. Os materiais são expostos a amoníaco líquido (NH₃), a elevada temperatura e pressão, seguido de despressurização rápida com expansão do NH₃ para fase gasosa provocando a dilatação e rutura das fibras [252] [248]. O AFEX tem como resultado uma matéria sólida enquanto os outros pré-tratamentos, como a explosão a vapor, produzem lamas que podem ser separadas em frações sólida e líquida [247]. O processo AFEX é eficiente na modificação/remoção da lignina, mantendo a celulose e hemicelulose intactas e tornando-as mais suscetíveis à hidrólise enzimática [227]. O processo AFEX é caracterizado pelos suas condições e parâmetros operativos, designadamente a quantidade de amoníaco, diluição em água, a temperatura, o diferencial de pressão, os tempos e o número de tratamentos. Tipicamente, tem-se 1-2 kg NH₃ líquido por quilograma de biomassa seca, temperatura de 90°C, tempo de residência de 30 min [252]. O amoníaco deve ser recuperado e re-alimentado ao processo. O amoníaco residual na matéria pré-tratada é vaporizado e arrastado por uma corrente de NH₃ sobreaquecida a uma temperatura de 200°C, sendo essa corrente seguidamente segregada e recuperada [252]. O pré-tratamento AFEX não origina compostos inibidores dos processos biológicos a jusante e também não requer lavagem com água. Não existe necessidade de trituração da matéria-prima para aumentar a sua eficácia [252]. As desvantagens são a necessidade de recuperar o amoníaco, ser um processo mais orientado para materiais com menor conteúdo de lignina e não solubilizar hemicelulose [247].
Organosolv	Este processo utiliza uma mistura de um solvente orgânico (por exemplo o metanol, bioetanol ou a acetona) com um catalisador ácido – o ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou o ácido clorídrico (HCl) – para quebrar as ligações entre a lignina e a hemicelulose [259]. O processo tem tempos de residência entre os 40 a 60 minutos, permitindo recuperar 70-80% da hemicelulose [259].
Irradiação	Utiliza irradiação com raios gama, feixes de electrões ou micro-ondas, com a finalidade de melhorar a hidrólise enzimática [227]. Pode ser utilizado em combinação com outros métodos, como por exemplo o tratamento ácido [247]. É um método muito dispendioso para ser implementado em ambiente industrial [247].

Tabela 4-7 – Métodos de pré-tratamento das matérias-primas lignocelulósicas, tendo em vista a produção de bioetanol, antes da etapa de hidrólise enzimática, continuação

Processo	Descrição
Tratamento com líquidos iónicos	Os líquidos iónicos (LI's) são sais, com grandes catiões orgânicos e pequenos aniões inorgânicos, no estado líquido a baixas temperaturas – muitas vezes à temperatura ambiente [248]. Os LI's apresentam estabilidade química e térmica, ausência de inflamabilidade, baixa pressão de vapor e tendência para permanecerem no estado líquido numa vasta gama de temperaturas [260]. Por não formarem gases tóxicos ou explosivos, os LI's são denominados de solventes “verdes” [248]. Os carboidratos e a lignina podem ser dissolvidos simultaneamente em LI's. O Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Cl]), por exemplo, forma pontes de hidrogénio entre os iões cloreto e os protões do hidroxilo dos açúcares, numa estequiometria de 1:1. Como resultado, a rede de interações não-covalentes entre os polímeros de biomassa de celulose, hemicelulose e lignina é quebrada, enquanto a formação de produtos de degradação é minimizada [248]. Uma celulose relativamente pura pode ser precipitada em água, etanol ou acetona, enquanto a lignina os outros componentes permanecem em solução. Esta celulose regenerada pode ter um grau de polimerização idêntica à que tinha antes do pré-tratamento com LI's, enquanto o grau de cristalinidade pode ser manipulado durante a regeneração [260]. A hidrólise da celulose regenerada é melhorada por comparação à celulose não tratada. Observa-se nos LI's conversões quase totais da celulose e hemicelulose para produtos solúveis em água, à temperatura de 120°C, o que é substancialmente melhor que as temperaturas normalmente utilizadas na hidrólise da fase aquosa [261]. Os LI's têm sido aplicados utilizando celulose cristalina, o que torna necessário mais investigação em combinações mais complexas de biomassa lignocelulósica. É também necessário melhorar a viabilidade da tecnologia, cujo custo é elevado e os métodos de recuperação não se encontram totalmente desenvolvidos [248] [260].
Tratamentos biológicos	Um grupo pequeno de fungos filamentosos, os fungos da podridão branca, conseguem quebrar a lignina. Outros fungos, os fungos da podridão castanha, são capazes de despolimerizar rapidamente os materiais celulósicos, modificando apenas a lignina [253]. Estes métodos têm algumas vantagens, designadamente o CAPEX baixo, a reduzida intensidade energética, as condições operativas pouco exigentes e o não necessitarem de produtos químicos. No entanto, atingem taxas baixas de hidrólise por comparação às outras tecnologias [257].

Uma vez realizada a etapa de preparação das matérias-primas lignocelulósicas, torna-se necessário converter os polissacarídeos para a forma de carboidratos simples, para que possam ser posteriormente fermentados.

Conforme se referiu em 4.1.1.3, a biomassa lignocelulósica contém cerca de 70% de carboidratos nas frações de celulose e hemicelulose (ver Figura 4-6). A celulose é composta por cadeias de β -D-glucose (ou β -D-glicopirranose) e a hemicelulose por uma estrutura de natureza heteropolissacarídica, com pentoses, como por exemplo a xilose e a arabinose, e hexoses, como a glucose, manose, ramnose e galactose, para além de ácidos orgânicos (urónicos e acético).

A hidrólise da celulose e hemicelulose pode ser realizada de diversas formas, sendo as vias química e enzimática as mais referenciadas⁶⁸.

⁶⁸ Existem ainda a hidrólise por irradiação com raios gama, feixe de eletrões ou micro-ondas, no entanto, nenhum destes processos é comercialmente atrativo [257].

HIDRÓLISE QUÍMICA

A hidrólise química envolve a exposição da biomassa lignocelulósica a uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) – o mais utilizado – ou de ácido clorídrico (HCl). A hidrólise ácida pode ainda ser realizada com ácido concentrado ou ácido diluído [257], muito à semelhança do pré-tratamento ácido descrito na Tabela 4-5 [262].

O método com ácido concentrado utiliza geralmente ácido sulfúrico e permite conversão rápida e completa de celulose em glicoses, da hemicelulose em pentoses e hexoses e tem pouca formação de produtos de degradação [263]. Requer um pré-tratamento ácido (diluído ou concentrado) [257].

A hidrólise ácida concentrada tem duas fases:

- Na primeira fase, é escoado o resíduo sólido do pré-tratamento ácido e exposto durante 1 a 4 horas a uma solução de H_2SO_4 (30-40 wt.%) - pré-hidrólise da celulose.
- Na segunda fase, a solução da primeira fase é escoada, seca e exposta durante 1 a 4 horas a uma solução mais concentrada de H_2SO_4 (70 wt.%), num outro reator a temperaturas mais baixas. Os açúcares são segregados e o ácido recuperado [263].

As vantagens da hidrólise ácida concentrada são as elevadas eficiências e a utilização de condições operativas moderadas - temperaturas e pressões baixas – que minimiza a degradação de açúcares e permite materiais de custo mais baixo, por exemplo reatores e tubagem em fibra de vidro [263].

A hidrólise ácida concentrada tem a desvantagem de ser um processo lento, para além de requerer sistemas de recuperação de ácidos. Não sendo implementados sistemas de recuperação de ácidos, o processo requer grandes quantidades de cal para neutralização, de onde resultam grandes quantidades de sulfato de cálcio. Tanto a recuperação de ácidos como a neutralização encarecem o processo [263].

A hidrólise com ácido diluído - solução de H_2SO_4 com 1,0 wt.%, a 216°C -, contrariamente à hidrólise ácida concentrada, requer tempos de reação curtos (entre segundos a minutos), o que favorece os processos contínuos [263]. Por outro lado, opera em condições mais exigentes - pressões e temperaturas elevadas – tornando o equipamento processual dispendioso [257].

As elevadas temperaturas promovem a degradação dos açúcares, porém, os tempos de reação curtos permitem minimizar estes efeitos. Existem por isso vantagens em operar o processo de hidrólise em duas etapas: a primeira etapa conduzida em condições menos agressivas para remover as pentoses, que degradam mais rapidamente; a segunda conduzida em condições mais agressivas para recuperar as hexoses [263].

Os tempos de reação curtos tornam necessário a preparação da biomassa lignocelulósica, de forma a reduzir as partículas e a melhorar a acessibilidade do tratamento químico [257].

O processo com ácido diluído tem uma eficiência de recuperação de açúcares baixa, de cerca de 50%. Esta é a principal desvantagem e, também, o principal desafio para os processos industriais se tornarem economicamente viáveis [221] [227].

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A hidrólise enzimática da biomassa lignocelulósica deve ser abordada de forma diferenciada conforme se trate da celulose ou da hemicelulose.

A celulose é hidrolisada por enzimas genericamente denominadas por celulases, que podem ser sintetizadas por bactérias⁶⁹ e fungos⁷⁰, os quais podem ser aeróbios ou anaeróbios, mesofílicos ou termofílicos [257].

Estes microrganismos lançam para o meio extracelular as enzimas necessárias à hidrólise completa da celulose, designadamente as três classes seguintes [258]:

- as endoglucanases – ou endo-1,4- β -D-glucanases (EG) -, que hidrolisam ligações glicosídicas internas β -1,4, aleatoriamente na cadeia de celulose, formando celodextrinas;
- as celobiohidrolases (exoglucanases) – ou exo-1,4- β -D-glucanases ou celobiohidrolases (CBH) -, que atacam os terminais não-redutores das cadeias mais curtas e removem a celobiose - dissacarídeo com duas moléculas de β -D-glucose;
- glucosidases – ou 1,4- β -glucosidases -, que hidrolisam a celobioses em glucose.

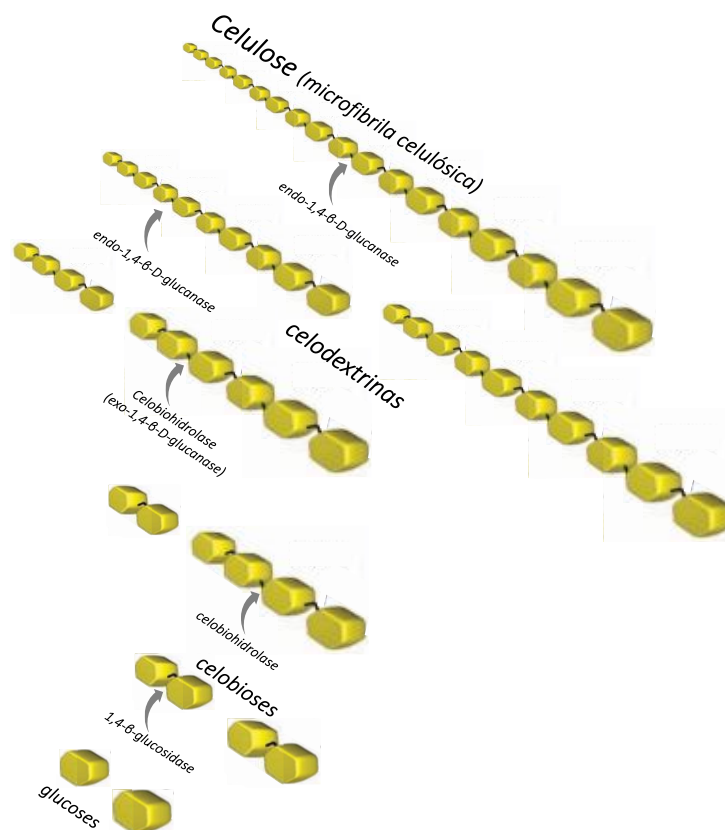
A Figura 4-17 apresenta o esquema de hidrolisação enzimática da celulose.

⁶⁹ os géneros *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora* e *Streptomyces* podem produzir eficientemente celulases [257].

⁷⁰ as espécies *Sclerotium rolfii* e *P. chrysosporium* e os géneros *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Schizophyllum* e *Penicilium*, são utilizados para produzir celulases.

Estirpes mutantes de *Trichoderma sp.* (*T. viride*, *T. reesei*, *T. longibrachiatum*) têm sido há muito tempo consideradas como muito produtivas e destruidoras da cristalinidade da celulose [257].

Figura 4-17 – Esquema de hidrolisação enzimática da celulose



A taxa da hidrólise enzimática da celulose é muito dependente das características estruturais da celulose, nomeadamente a estrutura, cristalinidade, área de superfície das fibras, grau de dilatação, grau de polimerização, presença de lenhina e outros materiais associados [257].

Existem, também, outros fatores que afetam a hidrólise enzimática da celulose, nomeadamente os seguintes [221]:

- os fatores associados ao substrato, como a presença de hemiceluloses e lignina;
- os fatores associados ao processo hidrolítico, como (i) a inibição retroactiva das celulasas, devida ao aumento do produto final no meio de reacional (glucose e celobiose), (ii) a inactivação ou desnaturação das enzimas pelo efeito prolongado da temperatura e agitação, (iii) a adsorção de um ou mais componentes enzimáticos sobre complexos lignina-hidrato de carbono (hemicelulose e lenhina) e (iv) as condições de reacionais, como temperatura, pH e outros parâmetros;
- a formação de produtos inibidores.

No que respeita à hidrólise da hemicelulose, dá-se uma grande ênfase à hidrólise do xilano, por ter um grande potencial de aplicação e por se apresentar em grandes quantidades em determinadas biomassas lignocelulósicas [257].

Os xilanos são quimicamente muito complexos, requerendo múltiplas enzimas para a sua degradação – a endoxilanase, a exoxilanase, a β -xilosidase, a α -arabinofuranosidase, a α -glucuronosidase, a acetil xilano esterase e a ferúlico esterase [257]. Estas enzimas são produzidas por uma grande variedade de fungos e bactérias, tais como as *Trichoderma spp.*, *Aspergillus spp.* e *Bacillus spp.* [257].

A endoxilanase atua sobre a cadeia principal do xilano, a exoxilanase nas terminações e a β -xilosidase hidrolisa os xilo-oligossacarídeos em xiloses. A α -arabinofuranosidase e a α -glucuronosidase removem, da cadeia de xilano, a arabinose e os substituintes ácidos 4-O-metilglucurónicos, respetivamente. As esterases hemicelulolíticas incluem a acetil esterase, que hidrolisa as substituições acetil, e a ferúlico esterase, que hidrolisa as ligações ésteres entre as substituições arabinose e o ácido ferúlico. As ferúlico esterases também auxiliam à separação da hemicelulose da lignina, tornando os polissacarídeos mais suscetíveis à degradação pelas outras enzimas [257].

Embora o número de enzimas necessárias para a hidrólise do xilano seja maior, a acessibilidade ao substrato é mais fácil uma vez que o xilano não forma estruturas cristalinas compactas como a celulose [257].

4.2.4 SÍNTESE DOS PRÉ-TRATAMENTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Nos subcapítulos anteriores - 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 - foram abordados os pré-tratamentos das matérias-primas açucareiras, amiláceas e lignocelulósicas, sendo uma vez mais importante sublinhar que a etapa de pré-tratamento corresponde ao processamento das matérias-primas antes da fermentação.

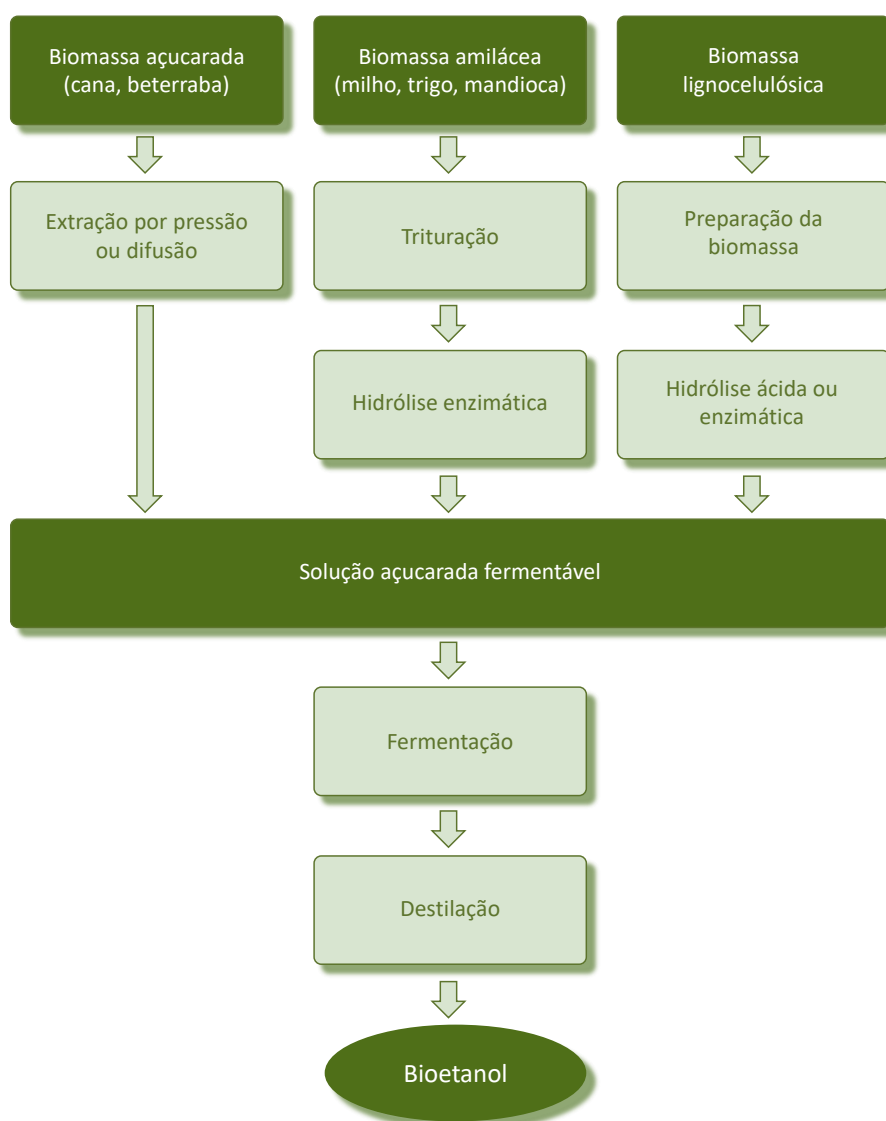
Esta etapa inclui a preparação das matérias-primas: (i) no caso das culturas açucareiras com a extração do caldo e preparação do mosto, (ii) no caso das culturas amiláceas com a moagem e preparação do amido para a hidrólise enzimática e (iii) no caso da biomassa lignocelulósica com a condução dos processos que permitam remover e/ou desagregar hemiceluloses e ligninas, reduzir a cristalinidade da celulose e criar melhores condições para a hidrólise ácida ou enzimática.

O pré-tratamento inclui ainda para as matérias amiláceas e lignocelulósicas a conversão dos polissacarídeos em açúcares fermentescíveis, mediante processos de hidrólise enzimática ou ácida - a ácida direcionada para a biomassa lignocelulósica.

A Figura 4-18 apresenta as rotas tecnológicas para a produção do bioetanol [223], sistematizando os pré-tratamentos das matérias-primas açucareiras, amiláceas e lignocelulósicas.

Note-se na Figura 4-18 que, uma vez preparada a solução açucarada fermentável, o processo de produção do bioetanol segue uma única via, ou seja, o que distingue essencialmente as tecnologias adotadas na produção do bioetanol, em função do tipo de matéria-prima, é sobretudo a fase de pré-tratamento.

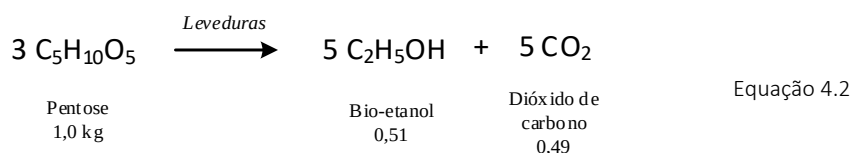
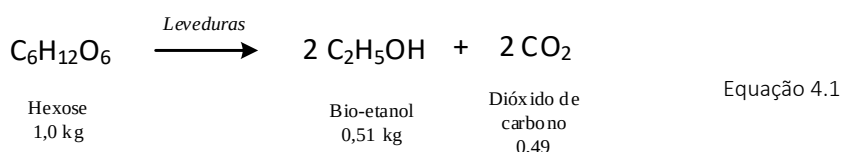
Figura 4-18 – Rotas tecnológicas para a produção do etanol [223]



4.3 FERMENTAÇÃO

A produção do bioetanol ocorre via fermentação de uma solução açucarada, com hexoses e pentoses, a qual resulta do pré-tratamento de matérias-primas ricas em carboidratos.

A fermentação das hexoses e pentoses envolve a ação de microrganismos – fungos e bactérias -, que utilizam estes monossacarídeos como substrato, convertendo-os em bioetanol, de acordo com as seguintes equações [227]:



As hexoses, como a glucose, a frutose e a galactose, são mais facilmente convertíveis em bioetanol do que as pentoses [263]. Assim, quando se trata de biomassa lignocelulósica, o hidrolisado, composto por hexoses e pentoses – incluindo a manose, a galactose, a xilose, a arabinose e a glucose -, é mais difícil de converter para bioetanol do que por exemplo o amido, sendo, inclusive, de assinalar que nem todos os monossacarídeos obtidos da biomassa lignocelulósica são fermentescíveis pelas estirpes de microrganismos existentes [263].

De acordo com as reações descritas nas equações 4.1 e 4.2, a produção máxima teórica é de 0,51 kg de bioetanol e de 0,49 kg de dióxido de carbono, por kg de açúcar fermentado [264].

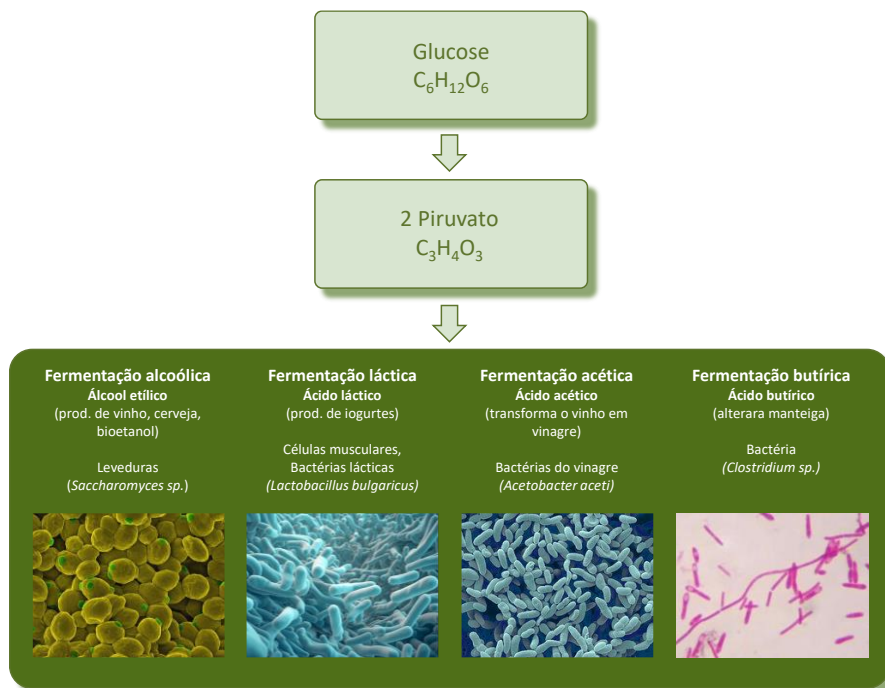
4.3.1 FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

Ao longo deste texto tem-se referido repetidamente que o bioetanol se obtém por fermentação, todavia, importa precisar concretamente que tipo de fermentação, uma vez que existem diferentes vias de fermentação e nem todas têm como produto final o álcool etílico.

A Figura 4-19 apresenta as principais rotas de fermentação de glucose, entre as quais a fermentação alcoólica, da qual resulta o bioetanol [265]. Os outros tipos de fermentação apontados, designadamente as fermentações láctica, acética e butírica, têm como resultados substâncias ácidas – o ácido láctico, o

acético e o butírico, respetivamente [265]. Todavia, todas as rotas de fermentação têm em comum a glicólise, na qual a glucose é desdobrada em duas moléculas de piruvato (ou ácido pirúvico) [265].

Figura 4-19 – Tipos de fermentação [265]



O tipo de fermentação depende das condições do meio reacional, bem como dos microrganismos presentes.

Os microrganismos para fermentação do bioetanol são caracterizados por um conjunto de parâmetros que condicionam a sua atividade, designadamente a gama de temperaturas, o pH, a tolerância ao álcool, a produtividade, a tolerância osmótica, a especificidade enzimática, a estabilidade genética e a tolerância a inibidores, para além da compatibilidade com os produtos, os processos e os equipamentos existentes [263].

O microrganismo mais utilizado em ambiente industrial na fermentação do bioetanol é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, capaz de fermentar facilmente hexoses, mas incapaz de fermentar a xilose por incapacidade de converter a xilose em xilulose. Note-se, porém, que a *Saccharomyces cerevisiae* consegue fermentar a xilulose [257].

A xilose pode ser fermentada através de leveduras como a *Pichia stipitis*, a *Candida shehatae* e a *Candida parapsilosis* ou, ainda, utilizando uma estirpe de *Saccharomyces cerevisiae* recombinante, transportando genes da *Pichia stipitis* [257].

As bactérias das espécies *Zymomonas mobilis*, *Escherichia coli* e *Klebsiella oxytoca* têm suscitado interesse por terem velocidades de fermentação melhores do que as leveduras – minutos ao invés de horas [227].

A *Zymomonas mobilis* é a bactéria mais referenciada para a produção de bioetanol, com elevada produtividade para glucoses, frutoses e sacaroses, porém, é incapaz de fermentar pentoses. No entanto, uma estirpe alterada da *Zymomonas mobilis*, a partir da *Escherichia coli*, tornou-se capaz de fermentar a xilose [266]. A *Zymomonas mobilis* modificada pode atuar com quantidades mínimas de nutrientes, crescer em pH baixo e a altas temperaturas [257].

A bactéria *Escherichia coli* tem a capacidade de fermentar uma gama considerável de açúcares, não apresentando requisitos complexos de crescimento e tendo já aplicabilidade industrial - por exemplo para a produção de proteínas recombinantes [267]. Têm tido aplicações bem-sucedidas em engenharia genética metabólica, todavia, apresentam as desvantagens de requerer um intervalo de pH muito estreito – entre 6,0 a 8,0 -, de serem menos robustas que as leveduras e de terem uma percepção pública pouco favorável [267].

As bactérias termofílicas anaeróbias, como a *Thermoanaerobacter ethanolicus*, a *Clostridium thermohydrosulfuricum*, a *Thermoanaerobacter mathranii*, *Thermoanaerobacter brockii* e a *Clostridium thermosaccharolyticum*, também têm merecido atenção devido ao seu potencial de produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos, a temperaturas muito elevadas [227].

Figura 4-20 – Leveduras utilizadas na fermentação alcoólica: *Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces* e *Pichia stipitis* [221]

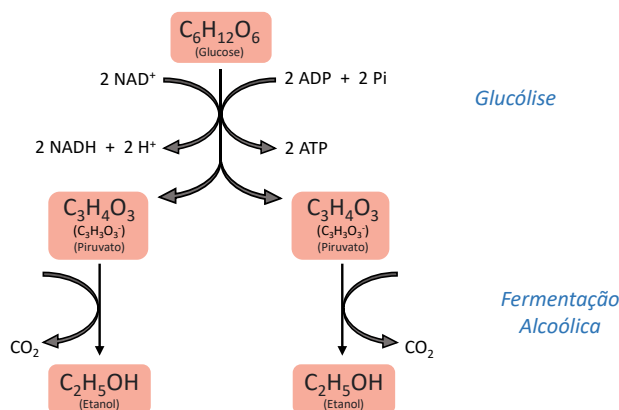


A reação química da fermentação das hexoses é descrita pela equação 4.1. Contudo, na literatura científica, é comum descrever-se a formulação química da fermentação da glucose - uma hexose - como se apresenta na Figura 4-21 [221].

Nesta formulação torna-se explícita a glicólise (ou glucólise), na qual a molécula de glucose é desdobrada em duas moléculas de piruvato, seguida da conversão dos piruvatos para bioetanol - via da fermentação alcoólica. Torna-se igualmente explícita a liberação de duas moléculas de CO₂ e um saldo energético global

de duas moléculas de ATP (trifosfato de adenosina) obtidas a partir de duas moléculas de ADP (difosfato de adenosina).

Figura 4-21 – Formulação química da Fermentação Alcoólica da glucose [221]



A formulação, tal como apresentada na Figura 4-21, permite caracterizar melhor o processo de fermentação alcoólica da glucose. Porém, importa referir que a via metabólica seguida neste processo é mais complexa do que a apresentada na Figura 4-21.

No caso da glicólise, a formulação química detalhada, pode ser desdobrada em 10 reações [268] – conforme a Figura 4-22 e a Tabela 4-8. Esta formulação de glicólise é conhecida como a rota de Embden-Meyerhof, elucidada por Gustav Embden e Otto Meyerhof [269]. É a rota mais comumente descrita na literatura científica, existindo, todavia, outras rotas metabólicas possíveis, como a de Entner-Doudoroff [269]. No entanto, é habitual usar-se o termo glicólise para explicar rota de Embden-Meyerhof [269].

Importa salientar que, após o desdobramento da frutose-1,6-bifosfato, que resulta da 3.^a reação - a fosfofrutocianase –, a rota Embden-Meyerhof inclui dois caminhos independentes tendo como resultado moléculas de piruvato – duas por molécula inicial de glucose.

No caso da conversão dos piruvatos em bioetanol a via metabólica pode ser descrita de acordo com a Figura 4-23 e a Tabela 4-9 [270]. Note-se aqui também que por cada molécula de glucose ocorrem duas vias independentes de fermentação alcoólica.

A fermentação das pentoses é descrita pela equação 4.2. No entanto, uma descrição mais detalhada, incluindo as rotas metabólicas para a conversão da xilose – uma pentose – em bioetanol pode visualizada na Figura 4-24 [271].

Figura 4-22 – Formulação química detalhada da Glicólise [268] [269]

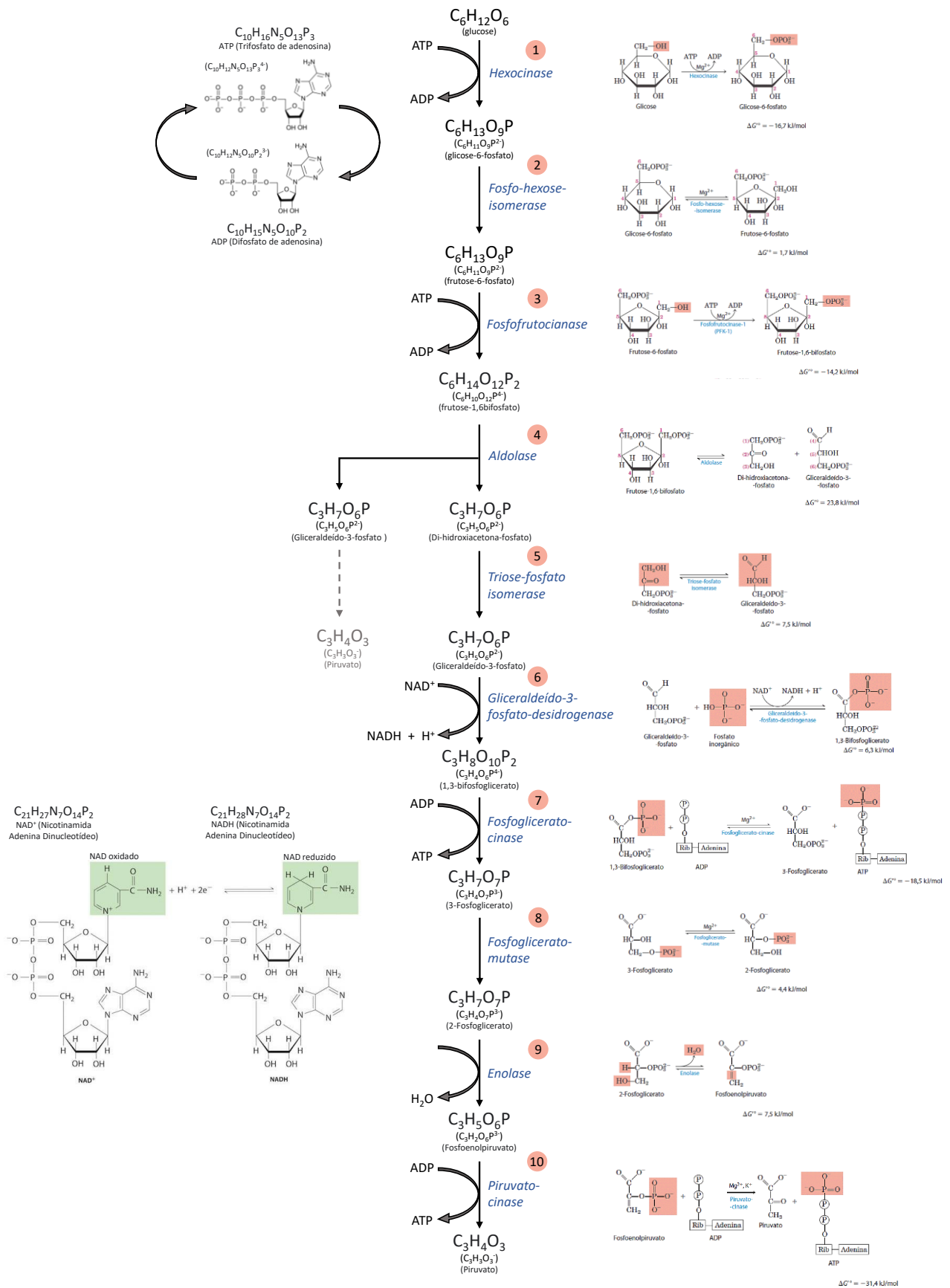


Tabela 4-8 – Caracterização das etapas da Glicólise [268] [269]

Reação	Descrição
Glicólise, Fase 1: Dispendio energético	
A glucose é fosforilada duas vezes por ATP e partida em duas trioses fosfato. Gastam-se duas moléculas de ATP.	
Reação 1: hexocinase	A glucose é fosforilada no grupo hidroxila em C6, com o dispendio energético de uma molécula de ATP, dando origem a glicose-6-fosfato e ADP. A reação é catalisada pela enzima hexocinase, e é irreversível sob condições fisiológicas devido ao ΔG° muito negativo. Glucose-6-fosfato é um precursor para quase todas as rotas que utilizam a glicose, incluindo glicólise, via das pentoses fosfato e a síntese do glicogénio.
Reação 2: fosfo-hexose-isomerase	A glicose-6-fosfato, uma aldose, é convertida num processo de isomerização reversível em frutose-6-fosfato, uma cetose. A reação é catalisada pela enzima glicose-fosfato-isomerase (também chamada de fosfo-hexose-isomerase). Esta isomerização é necessária para preparar a reação 3, que requer que o grupo em C-1 seja um álcool.
Reação 3: fosfofrutocinase	A frutose-6-fosfato é fosforilada e convertida em frutose-1,6-bisfosfato, com o dispendio energético de uma molécula de ATP. A reação é catalisada pela enzima fosfofrutocinase, e é irreversível sob condições fisiológicas devido ao ΔG° muito negativo.
Reação 4: aldolase	A frutose-1,6-bisfosfato é partida em duas trioses: gliceraldeído-3-fosfato e di-hidroxiacetona fosfato. Esta reação é catalisada pela enzima aldolase.
Reação 5: triose-fosfato-isomerase	O gliceraldeído-3-fosfato e a di-hidroxiacetona-fosfato são isômeros facilmente isomerizáveis pela enzima triosefosfato isomerase. Ocorre a conversão da di-hidroxiacetona-fosfato em gliceraldeído-3-fosfato, a única triose que pode continuar a ser oxidada.
Glicólise, Fase 2: Rendimento	
As (2) gliceraldeído-3-fosfato são oxidadas pelo NAD^+ e fosforilada com fosfato inorgânico. A ponte de fosfato de elevada energia é transferida ao ADP para formar ATP. O fosfato é rearranjado para formar outra ponte de fosfato de elevada energia, que é transferida a outro ADP. Formam-se quatro moléculas ATP (2x2). Considerando a fase 1 + fase 2, o resultado é uma produção de duas moléculas de ATP e duas moléculas piruvato por molécula de glucose.	
Reação 6: Gliceraldeído-3-fosfato-desidrogenase	Cada gliceraldeído-3-fosfato é oxidado (desidrogenado) pelo NAD^+ (o NAD^+ passa a NADH) e fosforilado por um fosfato inorgânico, dando origem a 1,3-Bifosfoglicerato. Esta reação é catalisada pela enzima gliceraldeído-3-fosfato-desidrogenase.
Reação 7: Fosfoglicerato-cinase	A enzima 1,3 Bi-fosfoglicerato-cinase transfere um grupo fosfato do 1,3-Bifosfoglicerato para uma molécula de ADP dando origem a uma molécula de ATP e a 3-fosfoglicerato. Esta é a primeira etapa da glicólise que sintetiza ATP diretamente na via.
Reação 8: Fosfoglicerato-mutase	A enzima fosfoglicerato-mutase reaposiciona o grupo fosfato do 3-Fosfoglicerato para 2-Fosfoglicerato (grupo fosfato ligado ao carbono 2), preparando a próxima reação.
Reação 9: enolase	Desidratação catalisada pela enzima enolase – o 2-fosfoglicerato é desidratado e forma fosfoenolpiruvato, um composto altamente energético.
Reação 10: piruvato-cinase	Transferência do grupo fosfato do fosfoenolpiruvato para uma molécula de ADP, catalisada pela enzima piruvato-cinase, formando-se uma molécula de ATP e piruvato.

Figura 4-23 – Formulação química detalhada da Fermentação Alcoólica [270]

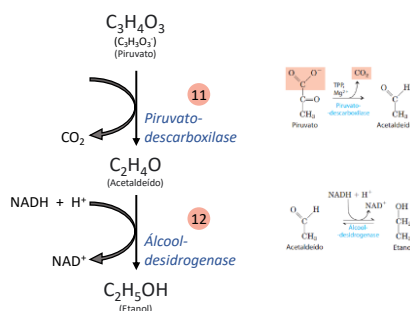
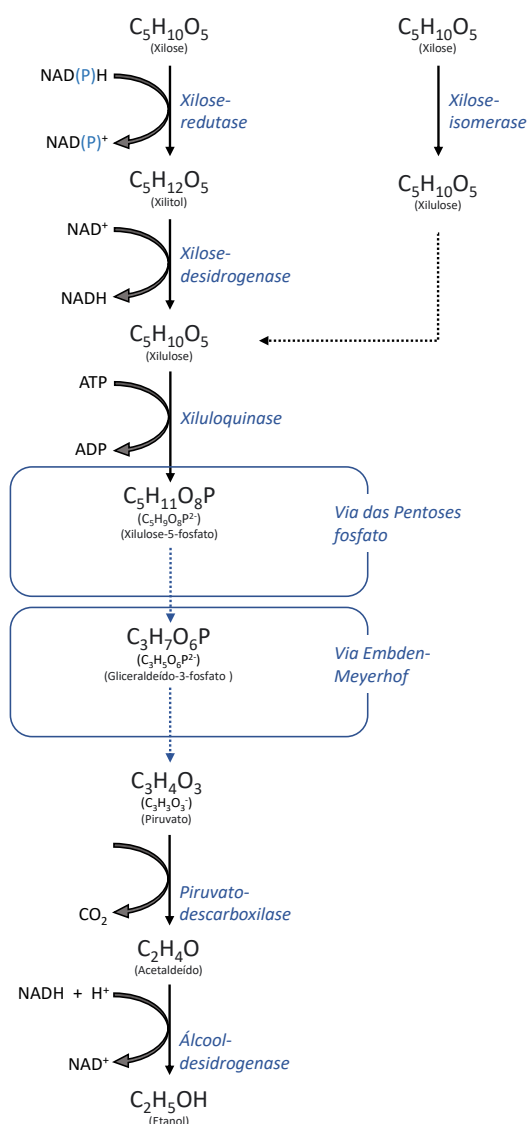


Tabela 4-9 – Caracterização das etapas da Fermentação Alcoólica [270]

Reação	Descrição
Fermentação Alcoólica	
Conversão do piruvato a álcool etílico, com o acetaldeído como intermediário, com liberação de CO ₂ e oxidação do NADH para NAD ⁺ .	
Reação 11: Piruvato-desacarboxilase	O piruvato é descarboxilado dando origem a acetaldeído, na presença da enzima piruvato-desacarboxilase.
Reação 12: Álcool-desidrogenase	O acetaldeído é reduzido (hidrogenado) pelo NADH (o NADH passa a NAD ⁺), dando origem a etanol, com presença da enzima álcool-desidrogenase.

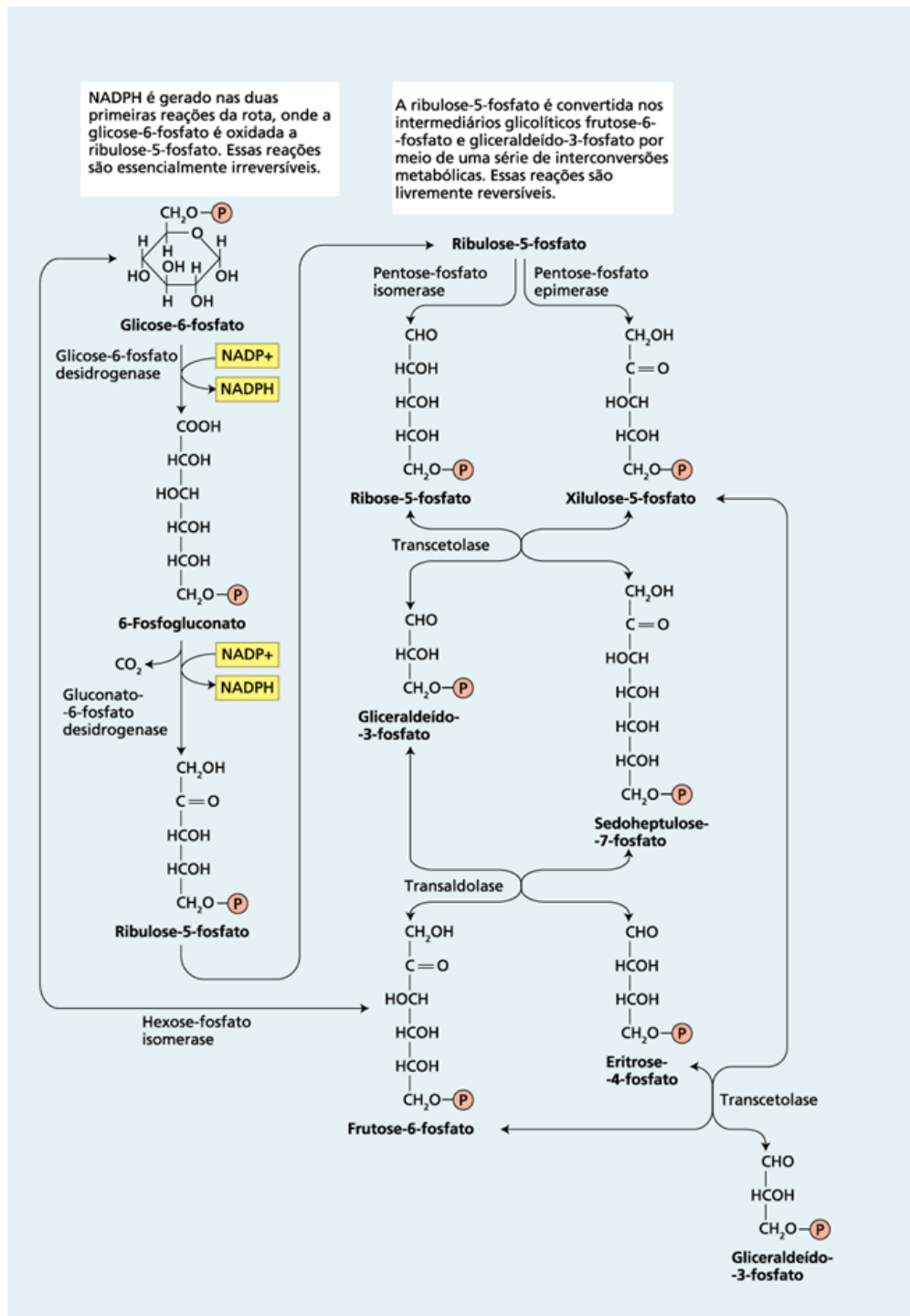
Figura 4-24 – Formulação química detalhada da conversão da xilose em bioetanol [271]



A leitura da Figura 4-24 faz-se da seguinte forma [271] [272]:

- A xilose pode ser fermentada pelas leveduras *Pachysolen tannophilus*, *Pichis stipitis* e *Candida shehatae* ou, ainda, por modificações genéticas de espécies de *Saccharomyces cerevisiae* [257]. Estas leveduras metabolizam as enzimas que convertem a xilose em xilulose em duas reações sequenciais: (i) a xilose é reduzida a xilitol pela enzima xilose reductase na presença de NADPH como co-factor; (ii) seguida da oxidação do xilitol a xilulose pela enzima xilitol desidrogenase com a presença de NAD⁺ [221] [271].
- A conversão direta da xilose em xilulose, por ação da xilose isomerase, também é possível sendo normalmente a via metabólica mais comum na presença de bactérias (ao invés de fungos) [221].
- A xilulose é posteriormente fosforilada pela enzima xiluloquinase dando origem à xilulose-5-fosfato, com dispêndio de uma molécula de ATP [221].
- Através da via das pentose-fosfato, a xilulose-5-fosfato é convertida em gliceraldeído-3-fosfato (ver Figura 4-25) [221].
- O gliceraldeído-3-fosfato é convertido em piruvato através da via Embden-Meyerhof, apresentada na Figura 4-22 e a Tabela 4-8 [221].
- A conversão dos piruvatos em bioetanol (fermentação alcoólica) é descrita de acordo com a Figura 4-23 e a Tabela 4-9.

Figura 4-25 – Via das pentoses fosfato [272]



4.3.2 PROCESSO DE FERMENTAÇÃO

Estando descritos os fundamentos químicos da fermentação alcoólica, interessa caracterizar os processos adotados em ambiente industrial para a produção de bioetanol.

A fermentação dos açúcares para a produção do bioetanol é concretizada em processos descontínuos – *batch* ou batelada – ou contínuos [225].

O processo descontínuo pode descrever-se da seguinte forma: (i) carregamento do bio-reator, (ii) fermentação, (iii) descarregamento, (iv) esterilização e (v) recomeço de uma nova batelada [225]. Os bio-reatores (ou dornas de fermentação) têm um volume fixo, pelo que cada batelada têm um volume constante [225].

Os processos descontínuos podem subdividir-se em:

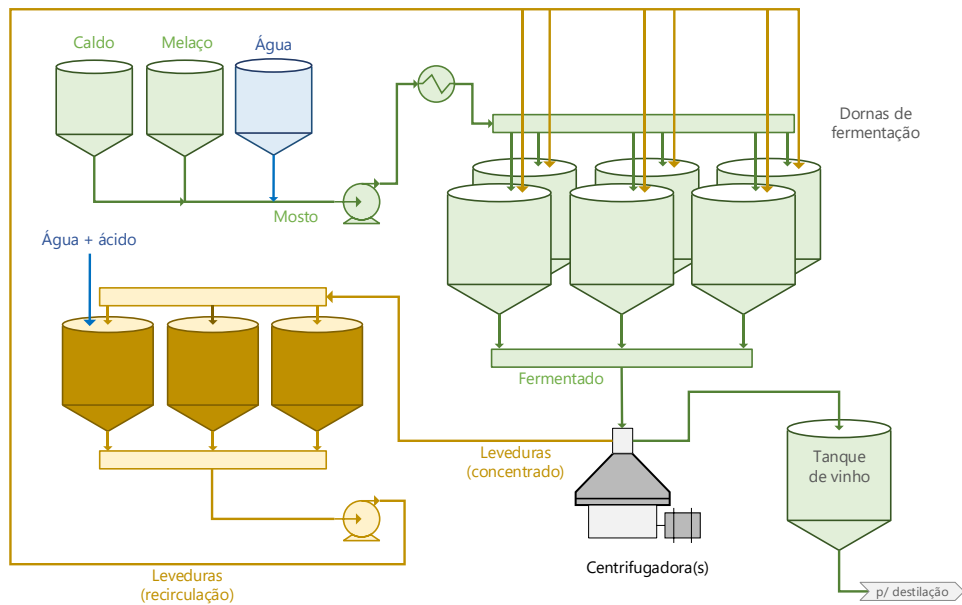
- Batelada (*batch*) simples: a fermentação só tem início após o enchimento do bio-reator (fermentador), quando a solução açucarada fermentável (o mosto) se mistura com o fermento - com leveduras, bactérias e/ou enzimas (fermentação + hidrólise simultânea) [273].
- Batelada (*batch*) alimentada: mistura-se a solução açucarada fermentável ao fermento (pé-de-cuba) conforme a dorna vai sendo abastecida [273]. É um processo mais produtivo do que as 'bateladas simples'.

As 'bateladas simples' são preferíveis em ambiente laboratorial, todavia, expõem as leveduras a maiores riscos de se tornarem inativas por comparação às 'bateladas alimentadas' [273].

Os processos de fermentação são também caracterizados em função de terem, ou não, reaproveitamentos da massa de levedura para o próximo *batch*.

A Figura 4-26 apresenta um processo de fermentação *batch*, com reaproveitamento de levedura.

Figura 4-26 – Processo de fermentação *batch*, com reaproveitamento de levedura [274]



A Figura 4-27 apresenta uma unidade de fermentação de uma fábrica de bioetanol com um processo *batch*.

Figura 4-27 – Unidade de fermentação de uma fábrica de bioetanol com um processo *batch* [275]



O processo apresentado na Figura 4-26 pode descrever-se da seguinte forma [274]:

- O processo inicia-se no setor de preparação do mosto, típico da fermentação de cana-de-açúcar, que mistura caldo, melaço e água.

- O mosto é aquecido para temperaturas próximas dos 35°C e alimentado às dornas de fermentação, onde permanece entre 6 a 9 horas [276].
- O efluente das dornas de fermentação, rico em leveduras (vinho levedurado), é centrifugado, separando uma corrente de vinho delevurado e leite de leveduras.
- O vinho delevurado segue para um tanque volante que irá alimentar a unidade de destilação e o leite de leveduras é misturado com água e ácido sulfúrico (H₂SO₄), sendo recolhido em dornas para condicionamento e re-alimentação às dornas de fermentação [276].

A Tabela 4-10 apresenta as condições operativas típicas do processo de fermentação *batch* e a Tabela 4-11 apresenta as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 4-10 – Condições operativas do processo de fermentação *batch* [276]

Parâmetro
Temperatura: 30 a 38°C
Tempo de retenção: 5 a 9 horas
°BRIX ⁷¹ de alimentação: 12 a 16
°BRIX de alimentação: idealmente igual a zero
Teor alcoólico: 8 a 12%
pH: 4 a 6

Tabela 4-11 – Vantagens e desvantagens do processo de fermentação *batch* [225] [276]

Vantagens
Facilidade e flexibilidade de operação e menores riscos de contaminação
No decorrer do processo nada é adicionado, exceto ácido ou base para controle de pH, inibidor de espumas e oxigênio (nos processos aeróbios)
Construção e instrumentação simples e barata
Processo adequado para curtos períodos de tempo
Versatilidade de usos
Desvantagens
Acumulação de compostos tóxicos e/ou degradação do produto
Menor produtividade volumétrica; o substrato adicionado no início da fermentação exerce efeitos de inibição, repressão ou desvia o metabolismo celular para produtos indesejáveis.
Apresenta tempo morto (carga, descarga, lavagem, esterilização)

⁷¹ Brix é uma escala numérica utilizada para determinar a quantidade de açúcar presente na solução. Um grau Brix (1°Bx) é igual a 1 grama de açúcar por 100 gramas de solução ou 1% de açúcar. Uma solução de 25 °Bx tem 25 gramas do açúcar de sacarose por 100 gramas de líquido.

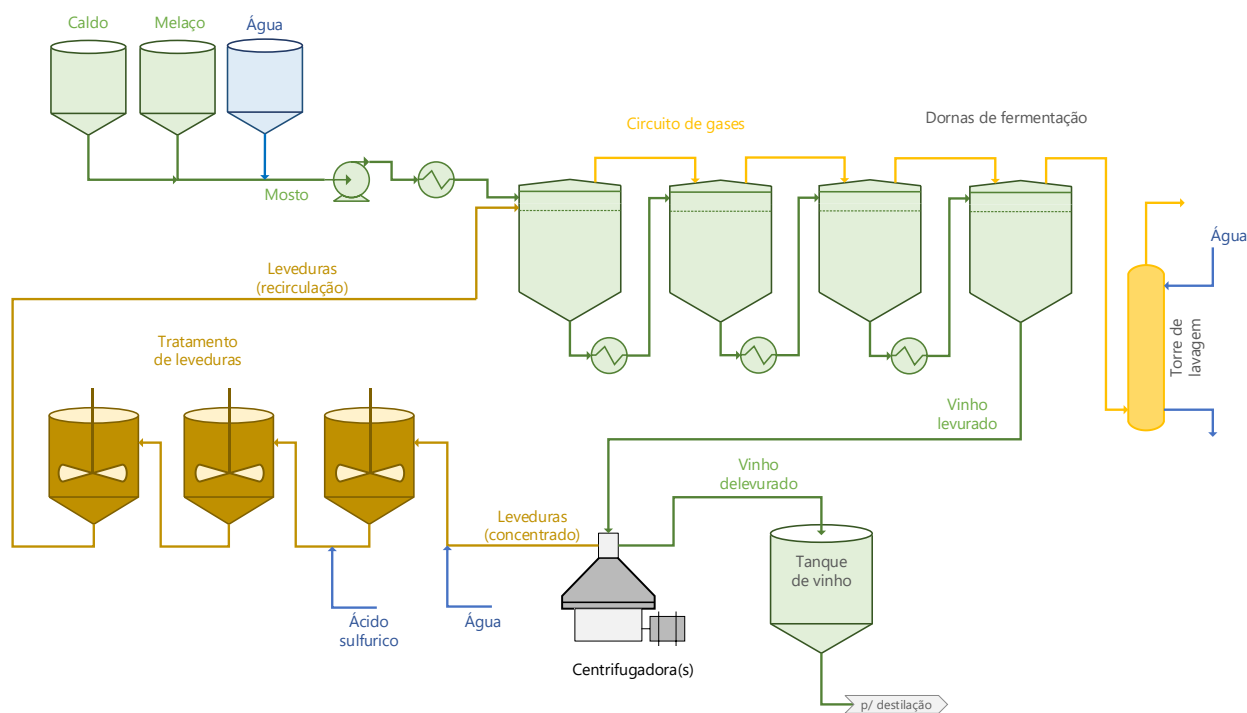
Com o processo contínuo procura-se uma alimentação do meio de cultura e retirada de caldo fermentado constantes, mantendo estacionários ao longo do tempo de operação a concentração de microrganismos, de substrato e de produto [225].

O processo contínuo é caracterizado por ter um conjunto de dornas ligadas entre si em cascata, como se de uma única se tratasse. A(s) primeira(s) recebe(m) a(s) carga(s) e as seguintes promovem a fermentação de uma forma sequencial [273].

Este processo tem uma produtividade maior do que a fermentação por *batch*, todavia, acarreta um maior CAPEX.

A Figura 4-28 apresenta um processo de fermentação contínuo, com reaproveitamento de levedura.

Figura 4-28 – Processo de fermentação contínuo, com reaproveitamento de levedura [274]



A Figura 4-29 apresenta uma unidade de fermentação de uma fábrica de bioetanol com um processo contínuo.

Figura 4-29 – Unidade de fermentação de uma fábrica de bioetanol com um processo contínuo [277]



O processo apresentado na Figura 4-28 pode descrever-se da seguinte forma [274]:

- O processo inicia-se no setor de preparação do mosto, típico da fermentação de cana-de-açúcar, que mistura caldo, melaço e água.
- O mosto é aquecido para temperaturas próximas dos 32°C e alimentado à(s) primeira(s) dorna(s) de fermentação [276].
- A fermentação ocorre sequencialmente num conjunto de dornas de fermentação, mantendo a temperatura em torno dos 32°C, durante um tempo de retenção global entre 4 a 7 horas [276].
- Os voláteis (fase gasosa rica em CO₂ e etanol) formados ao longo do processo de fermentação são veiculados ao longo das dornas, sendo alimentados a uma coluna de lavagem para recuperação do etanol (ver Figura 4-30).

Figura 4-30 – Coluna de lavagem [278]



- O efluente das dornas de fermentação, rico em leveduras (vinho levedado), é centrifugado, separando uma corrente de vinho delevurado e leite de leveduras.
- O vinho delevurado segue para um tanque que irá alimentar a unidade de destilação e o leite de leveduras é misturado com água e ácido sulfúrico (H_2SO_4), sendo recolhido num sistema de tratamento [276].
- O sistema de tratamento das leveduras reduz a contaminação bacteriana através abaixamento do pH para aproximadamente 2,5 durante 2 horas [273]. Para além da remoção de contaminantes, o sistema de tratamento de leveduras permite obter álcool de melhor qualidade e diminuição das incrustações nos aparelhos de destilação [273].
- As leveduras após tratamento são re-alimentadas às dornas de fermentação.

A Tabela 4-12 apresenta as condições operativas típicas de um processo de fermentação contínuo e a Tabela 4-13 apresenta as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 4-12 – Condições operativas do processo de fermentação contínuo [276]

Parâmetro
Temperatura: 28 a 36°C
Tempo de retenção: 4 a 7 horas
°BRIX de alimentação: 12 a 15
°BRIX de alimentação: idealmente igual a zero
Teor alcoólico: 7 a 11%
pH: 4 a 6

Tabela 4-13 – Vantagens e desvantagens do processo de fermentação contínuo [225] [276]

Vantagens
Maior produtividade Menor necessidade de mão-de-obra e maior facilidade de automação Obtenção de um caldo fermentado uniforme (facilitando as unidades a jusante), com as células no mesmo estado fisiológico Permite associação com outros processos contínuos na linha de produção
Desvantagens
Maior CAPEX Dificuldade de manutenção da homogeneidade no reator, sobretudo quando se trabalha com baixas produções ou quando o caldo adquire um comportamento pseudo-plástico (fungo filamentoso). Dificuldades de operação: formação intensa de espuma e crescimento de microrganismos nas paredes do reator. Possibilidade de ocorrências de mutações genéticas espontâneas, levando à seleção de mutantes menos produtivas Maior possibilidade de ocorrências de contaminações, por se tratar de um sistema aberto, requerendo de assepsia nos sistemas de alimentação e retirada do meio

Os processos de fermentação contínuos, apesar de demonstrarem algumas vantagens, são menos utilizados em ambiente industrial do que os processos descontínuos.

Os sistemas de fermentação descritos anteriormente estão orientados para matérias-primas açucareiras, que não necessitam de etapas de hidrólise intensivas prévias à fermentação. Apesar dos processos de hidrólise e fermentação poderem ser conduzidos em separado, é habitual haver fermentação e sacarificação simultânea no caso das matérias-primas amiláceas, com o intuito de se otimizar o processo produtivo. Este aspeto já havia sido referido em 4.2.2, quando se caracterizou a etapa de pré-tratamento das matérias amiláceas.

Resumindo, no pré-tratamento da via seca (Figura 4-13) tem-se a fase de cozimento, no qual as farinhas com amido são misturadas com a água e a enzima α -amilase. A mistura mantém-se durante 30 a 45 minutos num tanque de cozimento, a aproximadamente a 90°C e com o pH é ajustado para 5,8, [242]. A viscosidade da mistura aumenta, formando-se uma pasta - gelatinização [241] [242].

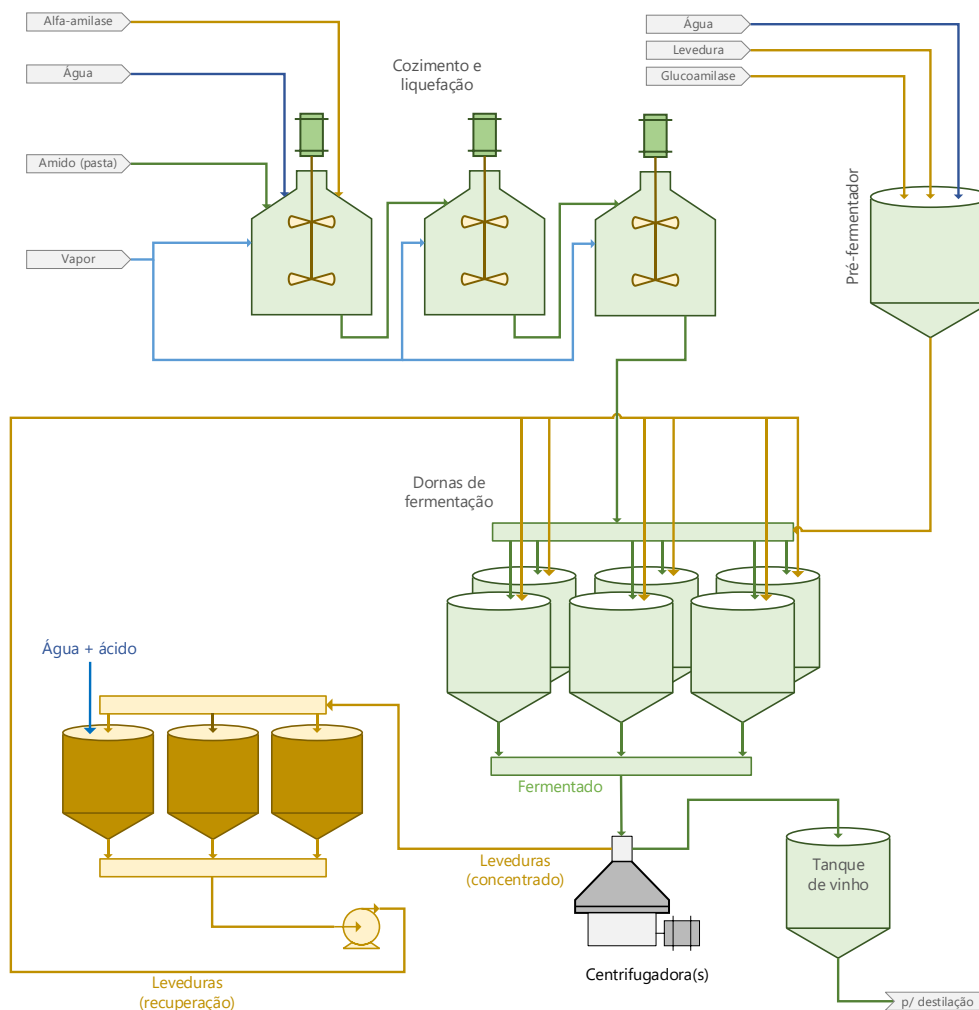
Seguidamente ocorre a fase de liquefação para diminuir a viscosidade da mistura. A pasta é bombeada para um *jet cooker*, onde permanece 5 minutos a 105°C, é arrefecida num condensador de *flash* atmosférico ou de vácuo e segue para os tanques de liquefação, onde permanece a uma temperatura de aproximadamente 85°C durante 1 a 2 horas, permitindo à enzima α -amilase decompor o amido em dextrinas [242].

Nesta descrição, o cozimento + liquefação ocorre numa unidade a montante da fermentação. No entanto, na generalidade dos processos industriais, a etapa de sacarificação ocorre total ou parcialmente em simultâneo com a fermentação (como se ilustra na Figura 4-31).

No pré-fermentador é misturado água, leveduras e a enzima glico-amilase. Esta mistura é alimentada às dornas de fermentação conjuntamente com a mistura parcialmente hidrolisada de dextrinas de amido. O pH adequado à glico-amilase (sacarificação) deve estar compreendido entre 4,5 e 5,0 [241], o que é compatível com a fermentação. Os tempos de residência nas dornas de fermentação são longos o suficiente para garantir a conversão completa dos amidos em monossacarídeos, sendo que a conversão da glucose para bioetanol também favorece a hidrolise.

A Figura 4-31 apresenta um processo de fermentação por *batch*, com reaproveitamento de levedura, e com sacarificação e fermentação simultâneas.

Figura 4-31 – Processo de fermentação por *batch*, com reaproveitamento de levedura, e com sacarificação e fermentação simultâneas, adaptado [241] [274]



Os processos de fermentação das matérias-primas lignocelulósicas, não caracterizados neste subcapítulo, encontram muitas semelhanças com o processo apresentado na Figura 4-31, descrito anteriormente.

4.4 DESTILAÇÃO

A etapa de fermentação tem como produto um vinho delevurado, com um teor alcoólico entre os 8 e os 12 % (v/v) [276], o qual deve ser alimentado à unidade de destilação para purificação do etanol. Conforme o grau de pureza distinguem-se: (i) o etanol hidratado, com 96 % (m/m) de pureza, e o (ii) etanol anidro, acima dos 99,3 % (m/m).

4.4.1 DESTILAÇÃO CONVENCIONAL – ETANOL HIDRATADO

O etanol hidratado resulta da etapa de destilação simples, que inclui duas colunas: a ‘coluna A’ de destilação e a ‘coluna B’ de retificação (Figura 4-32) [279].

A ‘coluna A’ é dividida nas secções A, A1 e D, as quais têm finalidades distintas [280] [281] [282] [283]:

- A secção A promove o esgotamento do vinho, retirando pela base a vinhaça, um resíduo rico em potássio quase isento de etanol [inferior a 0,03% (v/v)], e pelo topo a flegma vapor, que consiste numa mistura hidroalcoólica com uma concentração entre 30 e os 55 % (v/v).
- A secção A1 recebe a alimentação do vinho a uma temperatura igual ou superior a 90°C.
- A secção D concentra as frações mais voláteis, sendo denominada a seção de concentração do etanol de segunda, uma mistura hidroalcoólica com concentração entre 85 e 92 % (m/m).

Os vapores de topo da secção D passam por re-condensadores, havendo remoção dos gases incondensáveis, realimentação à secção D e recuperação do etanol de segunda. Na base da secção D é retirada a flegma líquida como produto de fundo.

A flegma líquida e a flegma vapor são alimentadas à coluna de retificação - a ‘coluna B’ – a qual é dividida nas secções B e B1, que têm as seguintes finalidades [281] [282] [283] [284] [285]:

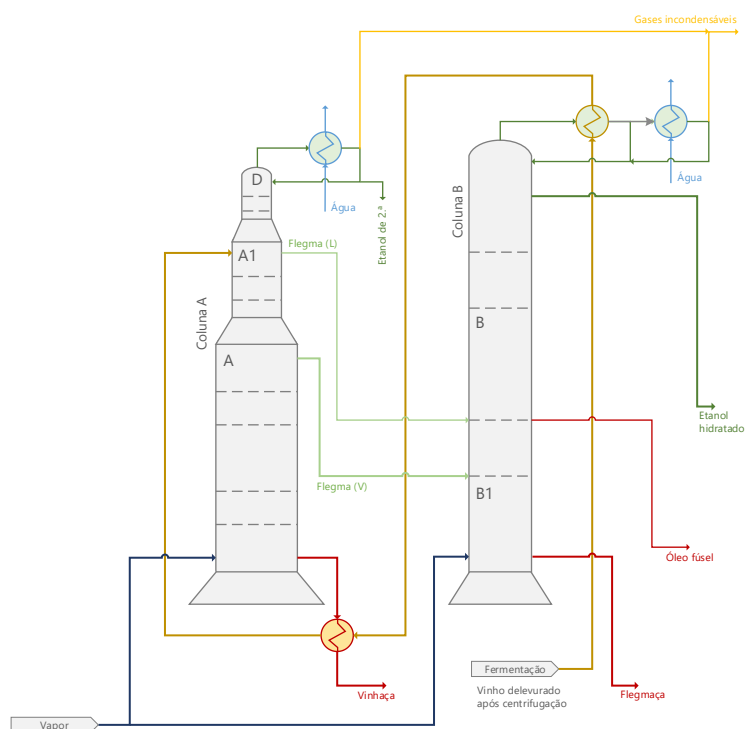
- A secção B1 promove o esgotamento da flegma, retirando pela base a flegmaça, que tem uma concentração de álcool semelhante ao da vinhaça, a qual é utilizada para assepsia de equipamentos ou reaproveitada (reencaminhada para o topo da secção A1 da ‘coluna A’).
- A secção B recebe a flegma e acumula impurezas - álcoois pesados, como o acético, o propílico, o iso-propílico, o butílico, iso-butílico, o amílico e o furfurool -, que devem ser removidas para não prejudicar o funcionamento da coluna e a qualidade do etanol hidratado produzido. As correntes laterais na coluna B, após decantação, dão origem ao óleo fúsel.

A corrente de topo da 'coluna B' é recondensada, havendo remoção dos gases incondensáveis e realimentação à secção B. A recondensação é realizada com água e com recuperação térmica para aquecimento do vinho que alimenta a 'coluna A'.

Junto ao topo da 'coluna B' retira-se o etanol retificado ou hidratado - com 96 % (v/v) de pureza.

A 'coluna A' de destilação é aquecida com vapor e a 'coluna B' de retificação é aquecida, essencialmente, com os vapores da 'coluna A'. A injeção de vapor em excesso na 'coluna B' limitaria a alimentação da corrente de flegma, comprometendo o processo [279].

Figura 4-32 – Diagrama processual da destilação convencional para produção de etanol hidratado, retirado de [279]



O comportamento físico-químico da mistura azeotrópica etanol-água não permite obter etanol anidro, ou etanol hidratado, com purezas acima de 96 % (v/v) em colunas de destilação convencionais [279].

Num processo convencional de destilação de uma mistura binária, apesar de as fases líquida e de vapor conterem as mesmas substâncias, a fase vapor é mais rica nos elementos mais voláteis do que a fase líquida [279].

A pressão constante, as curvas de equilíbrio líquido-vapor fazem corresponder para cada concentração dos componentes na fase líquida as correspondentes frações molares na fase vapor. Em misturas ideais o ponto

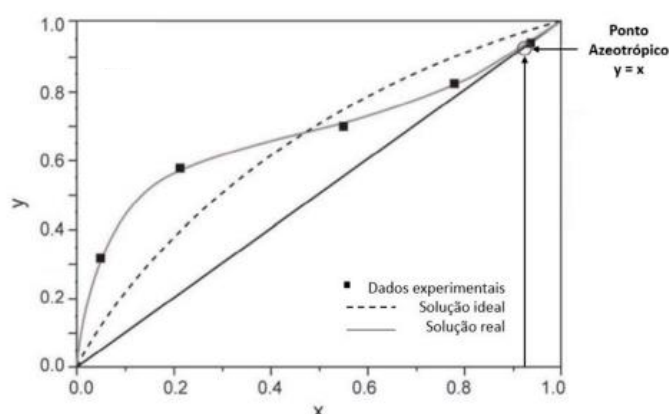
de ebulição é constante, e quanto maior a diferença entre as volatilidades dos componentes, mais fácil é a separação [279].

A Figura 4-33 apresenta as curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária etanol-água, incluindo, a tracejado, uma representação de uma solução ideal.

A curva a tracejado referente à mistura ideal é simétrica, enquanto a curva que reflete o comportamento real da mistura binária etanol-água é assimétrica. Note-se ainda que existe uma composição na fase líquida para a qual a fase de vapor correspondente tem uma composição igual ($y=x$), ou seja, as duas fases têm a mesma composição, sendo este o ponto azeotrópico da curva de equilíbrio líquido-vapor. A partir desta composição não se consegue obter via destilação convencional etanol com maior pureza [279].

Assim, para se obter etanol anidro torna-se necessário integrar outros processos a jusante da destilação convencional, designadamente a destilação azeotrópica, a destilação extrativa ou a adsorção seletiva em peneiras moleculares [279].

Figura 4-33 – Curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária etanol-água, retirado de [279]



4.4.2 PURIFICAÇÃO ADICIONAL – ETANOL ANIDRO

Na destilação azeotrópica adiciona-se um terceiro componente à mistura binária etanol-água, neste caso uma substância desidratante - como por exemplo o benzeno ou o ciclohexano - formando uma mistura azeotrópica ternária, com um ponto de ebulição inferior ao da mistura etanol-água [286] [281] [283] [287].

O ciclohexano é o principal agente desidratante nos processos de destilação azeotrópica, em detrimento do benzeno que é uma substância carcinogénica [280].

A mistura azeotrópica etanol-ciclohexano-água concentra a água, permitindo melhorar a pureza do etanol e formar o etanol anidro [279].

A Figura 4-34 apresenta uma unidade de destilação convencional + azeotrópica para se obter o etanol anidro. O processo de destilação azeotrópico é composto por uma 'coluna C', de desidratação, e uma 'coluna P', de recuperação de solvente [279].

A 'coluna C' aumenta a concentração do etanol na presença da substância desidratante, funcionando da seguinte forma [280] [281] [283] [288]:

- O etanol hidratado é alimentado numa cota inferior ao 'decantador', onde é alimentado o ciclohexano.
- A mistura ternária que se forma, tendo um ponto de ebulição menor, é retirada pelo topo da coluna em fase vapor, havendo remoção dos gases incondensáveis e realimentação em fase líquida junto à zona do decantador.

No decantador forma-se uma mistura líquida bifásica: uma fase mais leve, com maior concentração de desidratante, e outra fase mais pesada rica em água, mas ambas com presença de etanol e ciclohexano. A fase aquosa mais pesada é retirada na base do decantador e segue para a 'coluna P', para recuperar o solvente.

O etanol anidro é retirado pelo fundo.

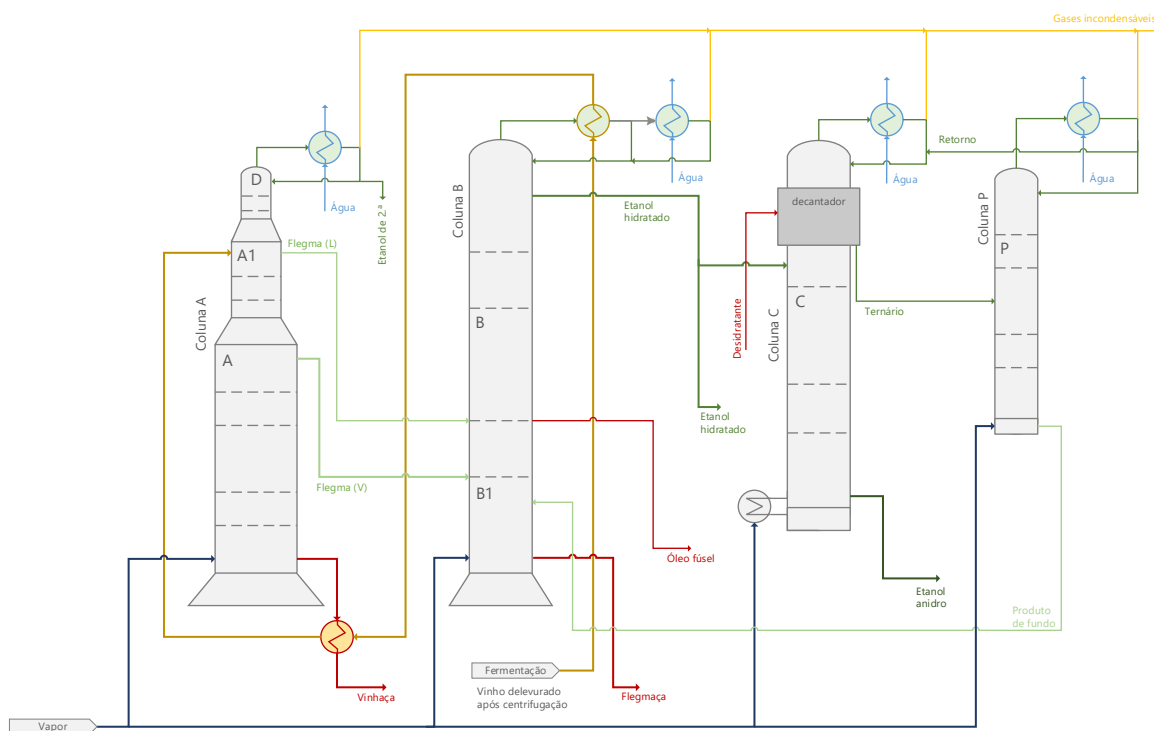
- A coluna é aquecida por um ebulidor, que recebe calor de uma corrente de vapor, sem que ocorra, porém, injeção direta de vapor na coluna.

Por sua vez a 'coluna P', de recuperação de solvente, funciona da seguinte forma [280] [281] [283] [289]:

- A mistura ternária rica em água alimenta a coluna.
- A fração ligeira, rica em solvente, é retirada pelo topo da coluna em fase vapor, havendo remoção de gases incondensáveis, realimentação à 'coluna P' em fase líquida e retorno à 'coluna C', junto à zona do decantador.
- Na base da coluna retira-se uma fração pesada, rica em água, com resquícios de etanol. Essa corrente é alimentada à 'coluna B' de retificação, na secção B1, por forma a recuperar o etanol.

A destilação azeotrópica, pela facilidade operacional e por ter um CAPEX mais baixo, é a principal tecnologia de produção de etanol anidro no Brasil – ainda que tenha um consumo mais elevado de vapor que as outras tecnologias (destilação extrativa e a adsorção por peneiras moleculares) [279].

Figura 4-34 – Diagrama processual da destilação convencional + azeotrópica, para produção de etanol hidratado e etanol anidro, retirado de [279]

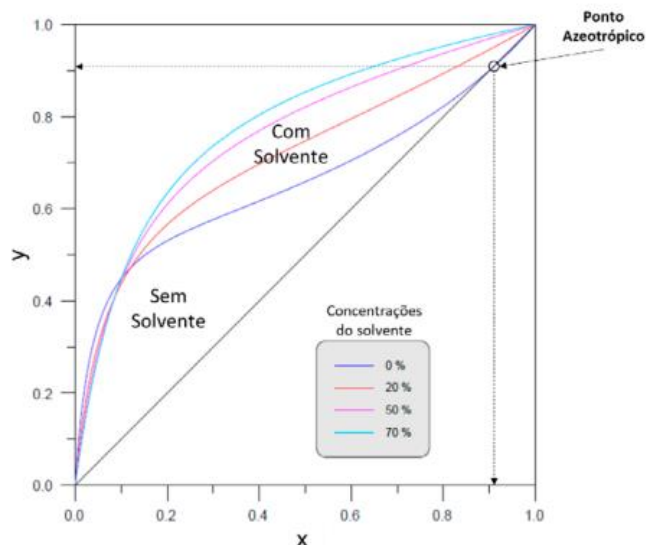


A destilação extrativa aplicada à mistura etanol-água baseia-se, também, na introdução de um terceiro componente - um solvente -, com um ponto de ebulição superior aos componentes da mistura, alterando a volatilidade relativa desses componentes, mas sem formar uma mistura ternária azeotrópica [279].

A seleção do solvente é de extrema importância e deve atender a um conjunto de critérios, designadamente: a disponibilidade, o custo moderado, a estabilidade, não ser tóxico nem corrosivo, possuir um baixo calor de vaporização, ser regenerável no processo e ter um consumo baixo por etanol produzido. Os solventes mais adequados são o éter etílico, o tolueno, a glicerina, o monoetilenoglicol (MEG) e o etileno glicol (EG). O mais utilizado em ambiente industrial tem sido o MEG [283] [290] [291].

A presença do solvente vai alterar as curvas de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária etanol-água, conforme se observa na Figura 4-35. Note-se que, à medida que aumenta a concentração de solvente - o etileno glicol (EG) -, a diferença entre as volatilidades relativas dos componentes da mistura etanol-água torna-se mais pronunciada [279].

Figura 4-35 – Curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária etanol-água, na presença de etileno glicol a diferentes concentrações, retirado de [279]



A purificação do etanol com destilação extrativa, utilizando o MEG como solvente, requer duas colunas (ver Figura 4-36): a 'coluna C' de desidratação e a 'coluna R' para recuperação do solvente [279].

A 'coluna C' promove a purificação do etanol, funcionando da seguinte forma [280] [286] [292] [293]:

- O etanol hidratado é alimentado, numa posição intermédia da coluna, após aquecimento num permutador regenerativo, que usa como fonte quente o produto de fundo da coluna de recuperação de solvente, seguido de aquecimento suplementar num outro permutador que recebe calor de uma corrente de vapor.
- O solvente (ou agente extrator) é alimentado próximo do topo da coluna, por forma a arrastar a água para a base da coluna. Pela base é retirada uma corrente de MEG + água.

A secção da coluna acima da alimentação do agente extrator tem como função eliminar o solvente do produto de topo. A secção da coluna entre as alimentações de solvente e de etanol hidratado promove a separação do etanol da água. A secção abaixo da alimentação de etanol hidratado retira o componente mais volátil (o etanol) do produto de fundo.

- Os vapores de etanol anidro são concentrados no topo da coluna, são alimentados aos recondensadores, havendo remoção de gases incondensáveis. Parte da fase líquida formada é retirada sob a forma de etanol anidro e o restante realimentado à coluna.

- A coluna é aquecida por um ebulidor, que recebe calor de uma corrente de vapor, sem que ocorra, porém, injeção direta de vapor na coluna.

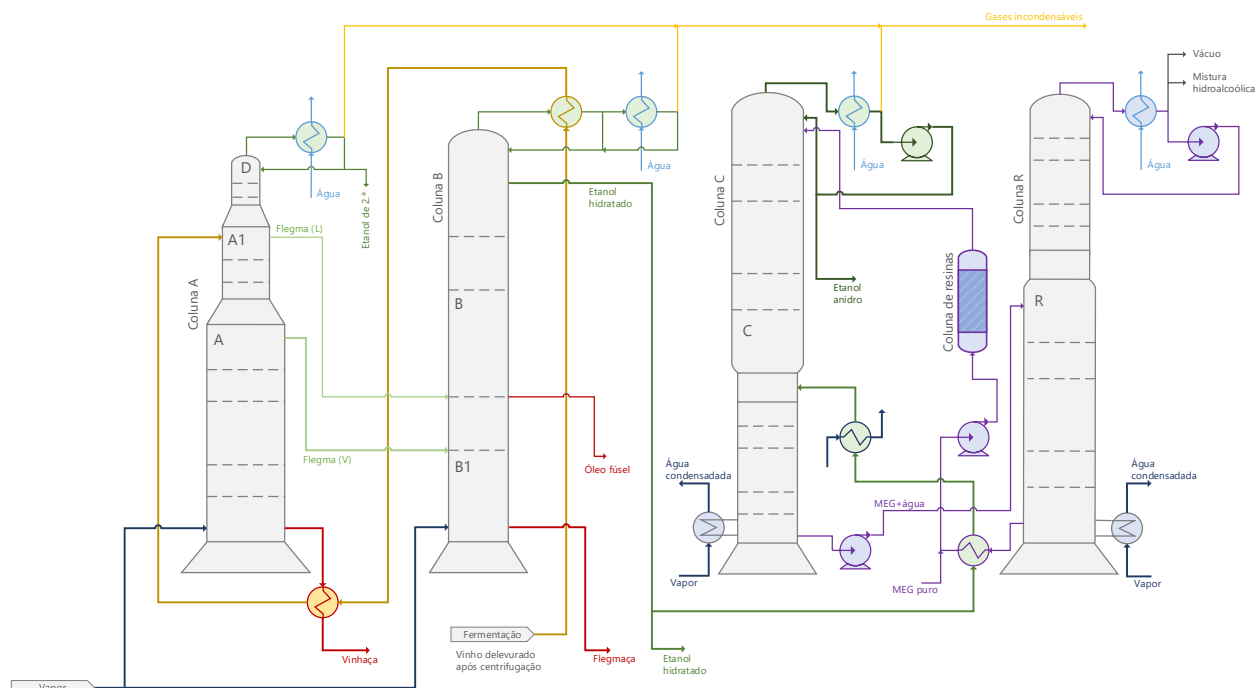
A 'coluna R', de recuperação do solvente, funciona da seguinte forma [280] [287] [293]:

- A coluna é operada a vácuo e recebe numa posição intermédia a corrente de MEG + água, com resquícios de etanol, proveniente do fundo da coluna de desidratação.
- Pela base da coluna é recuperado o solvente e realimentado à 'coluna C'. Pelo topo é retirada uma mistura hidroalcoolica praticamente isenta de etanol.
- A coluna é aquecida por um ebulidor, que recebe calor de uma corrente de vapor, sem que ocorra injeção direta de vapor na coluna.

A corrente de MEG arrasta inúmeros contaminantes do etanol prejudiciais ao processo – nomeadamente sais que formam um meio corrosivo a altas temperaturas e a pH baixo -, devendo por isso ser retidos numa coluna de resinas de permuta iónica [279].

A Figura 4-36 apresenta o diagrama processual da destilação convencional, incluindo a destilação extrativa por intermédio do monoetilenoglicol (MEG), para produção de etanol hidratado e etanol anidro.

Figura 4-36 – Diagrama processual da destilação convencional + extração por intermédio do monoetilenoglicol (MEG), para produção de etanol hidratado e etanol anidro, retirado de [279]



A Figura 4-37 apresenta uma unidade de destilação convencional, incluindo a destilação extrativa, para produção de etanol hidratado e etanol anidro

Figura 4-37 – Unidade de destilação convencional, incluindo a destilação extrativa, para produção de etanol hidratado e etanol anidro [294]



Refira-se, ainda, que o processo de destilação extrativa é menos intensivo do ponto de vista energético do que a destilação azeotrópica. Porém, requer um CAPEX maior – cerca de 40 a 60% superior [280] [286].

A purificação do etanol em peneiros moleculares (zeólitos) baseia-se na adsorção seletiva de certas moléculas em materiais específicos. No caso da mistura etanol-água, a purificação do etanol em peneiros moleculares resulta da diferença de tamanho entre as moléculas da água e do etanol, utilizando-se, para o efeito, zeólitos sintéticos de aluminossilicato de potássio [279].

O processo de separação em peneiros moleculares tem duas fases sequenciais: uma fase de adsorção – retenção de água, neste caso –, seguida de outra fase de dessorção ou regeneração, na qual a água é retirada da matriz de zeólito permitindo um novo ciclo [279].

O *driver* da fase de regeneração é normalmente a pressão – *pressure swing adsorption* (PSA) –, ou seja, o sistema opera em pressões distintas na adsorção e na dessorção [279].

A Figura 4-38 apresenta o diagrama processual da destilação convencional, seguido de um sistema de purificação de etanol em peneiros moleculares, o qual se descreve seguidamente [289] [290] [295] [296] [297]:

- No processo de purificação do etanol em peneiros moleculares, o etanol hidratado, proveniente da destilação convencional, deve ser vaporizado antes de ser alimentado às colunas de adsorção - com enchimento de zeólitos.

Inicialmente o etanol hidratado é pré-aquecido, recuperando calor da corrente de etanol anidro que sai da(s) coluna(s) de adsorção, é vaporizado e superaquecido em permutadores que recebem calor de correntes de vapor, atingindo uma temperatura de 130°C.

A corrente que alimenta a(s) coluna(s) de adsorção deve ser isenta de fase líquida.

- Os vapores hidroalcólicos superaquecidos são alimentados à(s) coluna(s) de adsorção, onde as moléculas de água são adsorvidas. As moléculas de etanol atravessam a peneira molecular sem serem adsorvidas.
- O etanol anidro é condensado, cedendo parte do calor ao etanol hidratado, sendo posteriormente direcionado para armazenamento.
- Em simultâneo à fase de adsorção, ocorre a regeneração da(s) coluna(s) de adsorção - fase de dessorção. O processo é realizado com vácuo, obtendo-se uma mistura análoga à flegma, com concentração mássica de etanol em torno dos 60 % (m/m), que será alimentada à 'coluna B' de retificação (na destilação convencional).

Neste tipo de sistemas existem normalmente duas colunas com enchimento de zeólitos – uma em adsorção e a outra em dessorção -, podendo, todavia, existirem mais.

A purificação do etanol em peneiros moleculares tem como vantagens o menor custo operacional e a qualidade do etanol produzido – sem contaminação química -, podendo ser transacionado em mercados mais exigentes. Em contrapartida, requer maior CAPEX - o dobro da destilação azeotrópica [279].

A Figura 4-39 apresenta uma unidade de destilação convencional, com um sistema de purificação de etanol em peneiros moleculares, para produção de etanol hidratado e etanol anidro.

Figura 4-38 – Diagrama processual da destilação convencional + sistema de purificação de etanol em peneiros moleculares, para produção de etanol hidratado e etanol anidro, retirado de [279]

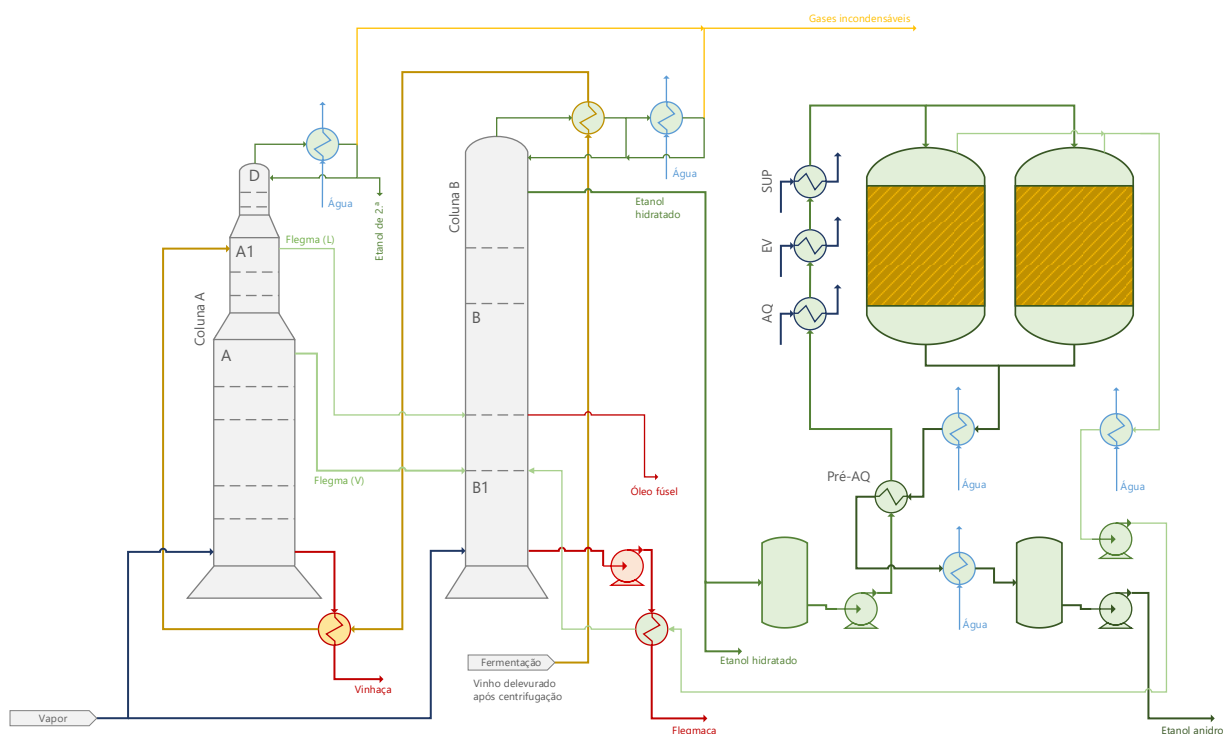


Figura 4-39 – Unidade de destilação convencional + sistema de purificação de etanol em peneiros moleculares, para produção de etanol hidratado e etanol anidro [298]

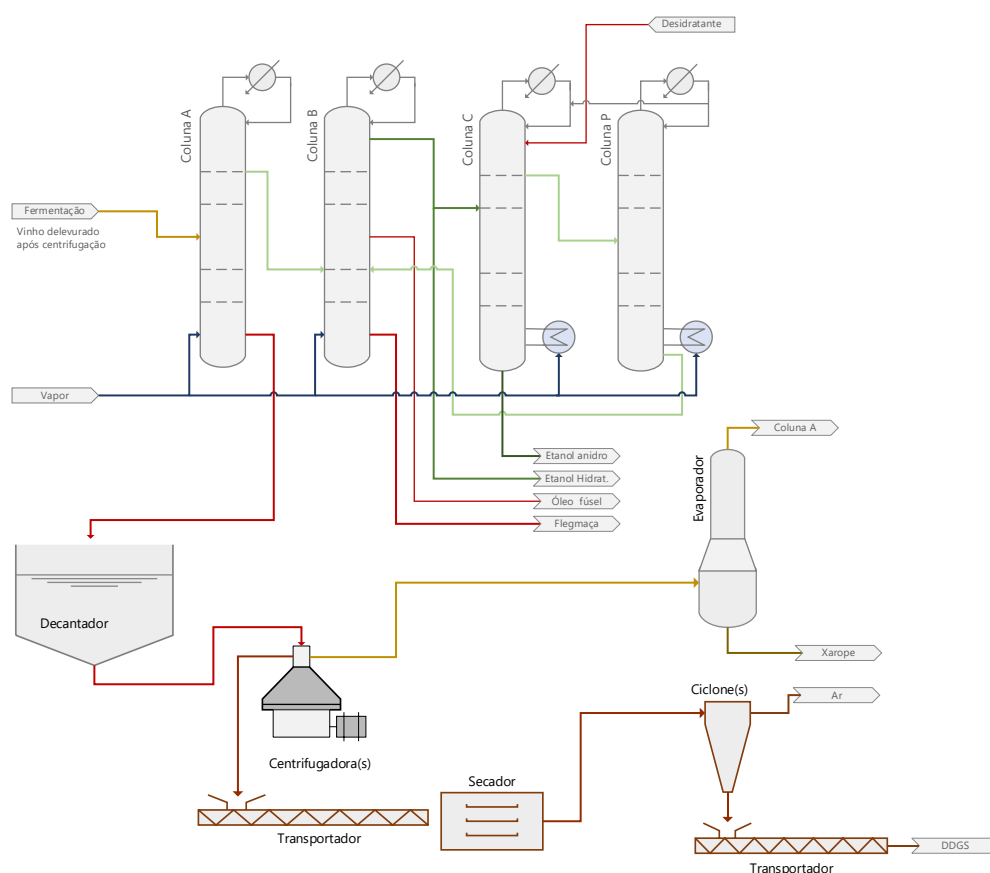


4.4.3 DESTILAÇÃO DE ETANOL PRODUZIDO A PARTIR DE MATÉRIAS AMILÁCEAS

As etapas de destilação são sensivelmente iguais, independentemente da matéria-prima que esteve na origem do vinho (ou cerveja) a destilar.

Na Figura 4-40 apresenta-se uma unidade de destilação de uma fábrica de produção de bioetanol a partir de milho, pela via seca, sendo notório que a unidade corresponde ao processo de destilação convencional, seguido de destilação azeotrópica, apresentado na Figura 4-34.

Figura 4-40 – Diagrama processual da unidade de destilação de uma fábrica de produção de bio-etanol a partir de milho, pela via seca, incluindo o processamento adicional do resíduo da ‘coluna A’ [241]



Todavia, importa sublinhar que o produto de fundo da primeira coluna (‘coluna A’, de destilação) recebe processamento adicional, processamento esse que, no caso de bioetanol produzido a partir de cana-de-açúcar, não seria necessário.

A necessidade desse tratamento resulta da quantidade de sólidos em suspensão que entram no processo de destilação. No caso bioetanol de milho, produzido pela via seca, a concentração de sólidos à entrada das unidades de destilação poderá andar em torno dos 30 a 35% (como sucede na indústria norte-

americana) [241]. Tratando-se de bioetanol de cana-de-açúcar, o vinho que alimenta a destilação tem, no máximo, 1% de sólidos. Este aspeto impacta no recheio da ‘coluna A’, que no caso do bioetanol de milho deve permitir a passagem de grande quantidade de sólidos⁷², e na necessidade de processamento do resíduo (ou produto de fundo) da ‘coluna A’.

O produto de fundo da ‘coluna A’ (*whole stillage*) é enviado para decantação e para centrifugação, para promover a separação dos sólidos suspensos (*wet cake*) do restante da solução composta essencialmente por água e alguns sólidos solúveis (*thin stillage*). Nesta etapa, poder-se-iam utilizar *tridecanter*s⁷³ que recuperariam os óleos extraídos do milho, os sólidos suspensos (proteínas) e a solução aquosa [241].

A fração sólida obtida nas centrífugas é enviada para secadores, de onde se obtém um produto com 10 a 14% humidade conhecido como DDG (*Dried Distillers Grain*) ou Grãos destilados secos. O DDG, dado o seu elevado teor em proteínas, tem interesse comercial e pode substituir o milho ou outras rações animais [241].

A fração líquida segue para evaporadores, com a finalidade de concentrar a mistura e formar de um xarope de milho. Parte desse xarope pode ser reciclado na etapa de liquefação, reaproveitando água e nutrientes. Porém, deve ser limitada a reciclagem de forma a evitar complicações na liquefação e na fermentação, devido à alta concentração de produtos indesejáveis – como o ácido láctico e o acético –, que inibem o desenvolvimento das leveduras [241].

O xarope de milho pode ser comercializado, dependendo da concentração de glucose, ou pode ser enviado para os secadores, permitindo enriquecer produto obtido na secagem. Obtém-se assim o DDGS (*Dried Distillers Grain with Solubles*), que pode ser comercializado como ração animal, e tem maior conteúdo proteico do que o DDG [241].

A fração sólida, sólida obtida nas centrífugas também pode ser comercializada sem a secagem (WDGS, *Wet Distillers Grain with Solubles*), porém, deve ser consumida num prazo inferior a uma semana para evitar a contaminação microbiológica. O DDGS e o DDG podem ser armazenados por semanas ou até meses [241].

A Figura 4-41 apresenta o aspeto do DDGS e do WDGS.

⁷² Utilizam-se recheios de ‘disco e donuts’ ao invés de pratos perfurados, os mais utilizados na destilação do bioetanol obtido a partir de cana-de-açúcar.

⁷³ Os *tridecanter*s são separadores de elevada performance, fazendo de forma eficiente a separação de três fases.

Figura 4-41 – Aspeto do DDGS (à esquerda) e do WDGS (à direita) [241]



No que respeita à destilação de cervejas obtidas a partir de biomassa lignocelulósica, sendo em termos processuais muito semelhante ao descrito atrás para as outras matérias-primas, existem algumas especificidades próprias que serão abordadas no próximo subcapítulo.

Com efeito, é comum estas cervejas terem igualmente muita matéria sólida em suspensão – essencialmente lignina -, que sai pelo produto de fundo da primeira coluna. Esta biomassa é recuperada para alimentar unidades de cogeração ou pode ser valorizada como matéria-prima para finalidades de maior interesse comercial.

4.5 FÁBRICAS DE BIO-ETANOL

Ao longo dos subcapítulos 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 foi feita uma revisão às principais etapas de produção do bioetanol. Importa agora sistematizar essas temáticas, de forma a obter uma visão de conjunto sobre a produção do bioetanol.

A Figura 4-42 e Figura 4-43 apresentam *layouts* completos de fábricas de bioetanol produzido a partir de cana-de-açúcar e de milho, respetivamente. Refira-se que os esquemas processuais apresentados nas referidas figuras são os mais habituais, todavia, existem outros processos alternativos, bem como arquiteturas diferentes para a mesma filosofia processual, conforme se descreveu nos subcapítulos 4.2, 4.3 e 4.4.

No caso da produção de bioetanol a partir de cana-de-açúcar (Figura 4-42), a extração do caldo através de moendas poderia, igualmente, ser realizado por difusão. A fermentação, ao invés de um processo *batch*, poderia ter unidades a operar em modo contínuo ou semi-contínuo. A destilação, ao invés de purificação do etanol via destilação azeotrópica, poderia adotar a destilação extrativa ou peneiros moleculares.

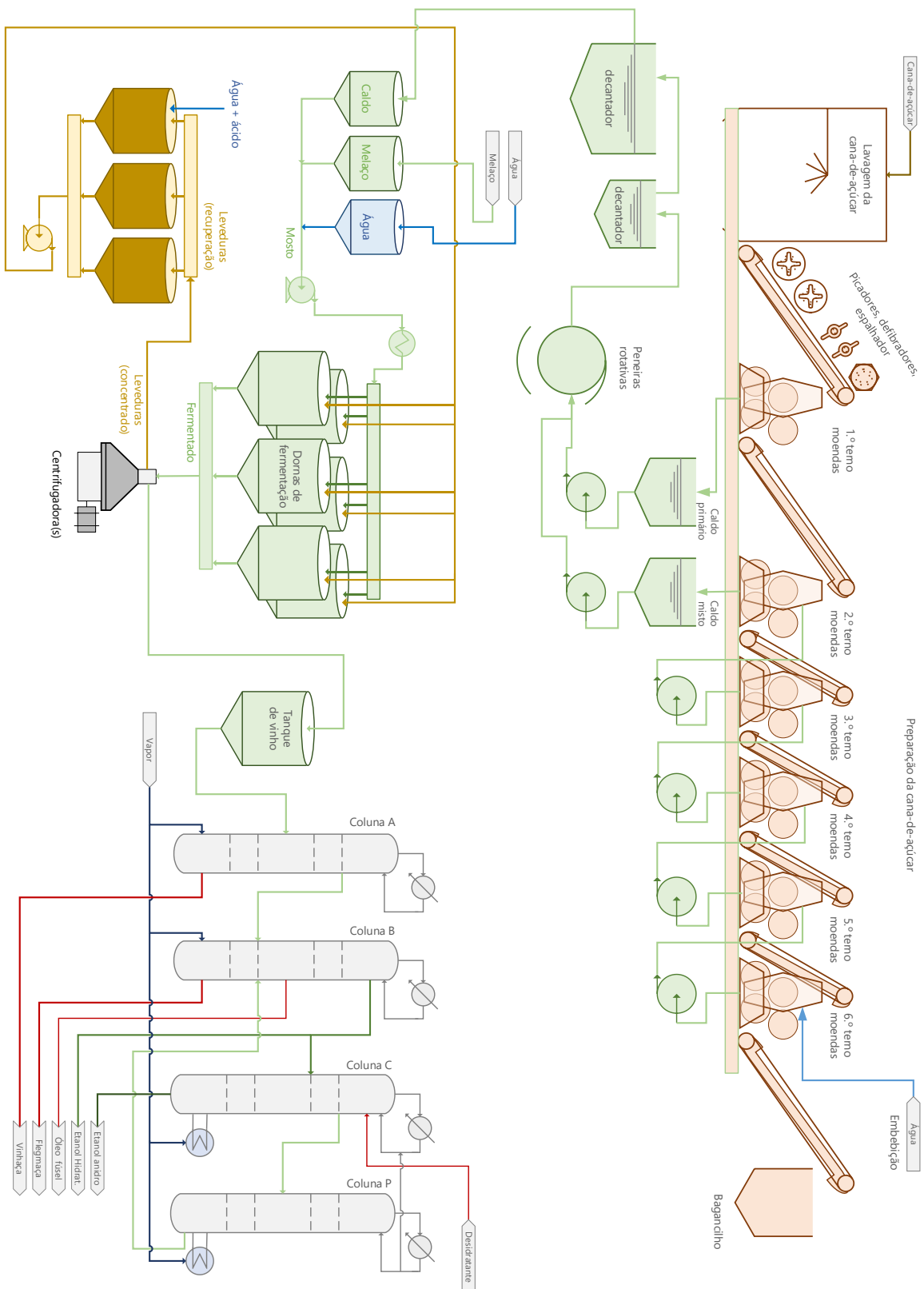
No caso da produção de bioetanol a partir de milho (Figura 4-43), o processo em modo seco poderia ser substituído por um processo em modo húmido, com todas as alterações substanciais que essa opção representaria. As opções de destilação referidas para as fábricas de cana-de-açúcar são as mesmas que para as fábricas de milho, ou seja, a purificação do etanol poderia ser realizada de outra forma.

Assim sendo, não se devem tomar os esquemas da Figura 4-42 e da Figura 4-43 como conceções *standard*, mas apenas como os mais representativos. Nesta fase, importa apontar as principais diferenças que, conforme já referido no subcapítulo 4.2, sucedem essencialmente nos processos de pré-tratamento. Importa enfatizar que por pré-tratamento se entendem as etapas que antecedem a fermentação.

Efetivamente, são notórias as diferenças na preparação da cana-de-açúcar e do milho. Da primeira resulta um mosto fermentável e da segunda uma farinha rica em amido, que irá sofrer processamento intensivo - gelatinização, liquefação e sacarificação – antes de passar à etapa de fermentação. A partir da etapa de fermentação o processo industrial começa a apresentar algumas semelhanças, todavia, não se tratam de unidades que possam integrar ambos os tipos de produção sem adaptações.

Este aspeto será abordado seguidamente na caracterização das fábricas Flex, que podem utilizar cana-de-açúcar ou matéria amilácea como *feedstocks*, e, posteriormente, na caracterização das fábricas de bioetanol a partir de matéria lignocelulósica, onde se pretende identificar as evoluções das novas tecnologias face a processos maduros como os empregues na cana-de-açúcar e no milho.

Figura 4-42 – Esquema processual de uma fábrica de bioetanol produzido a partir de cana-de-açúcar



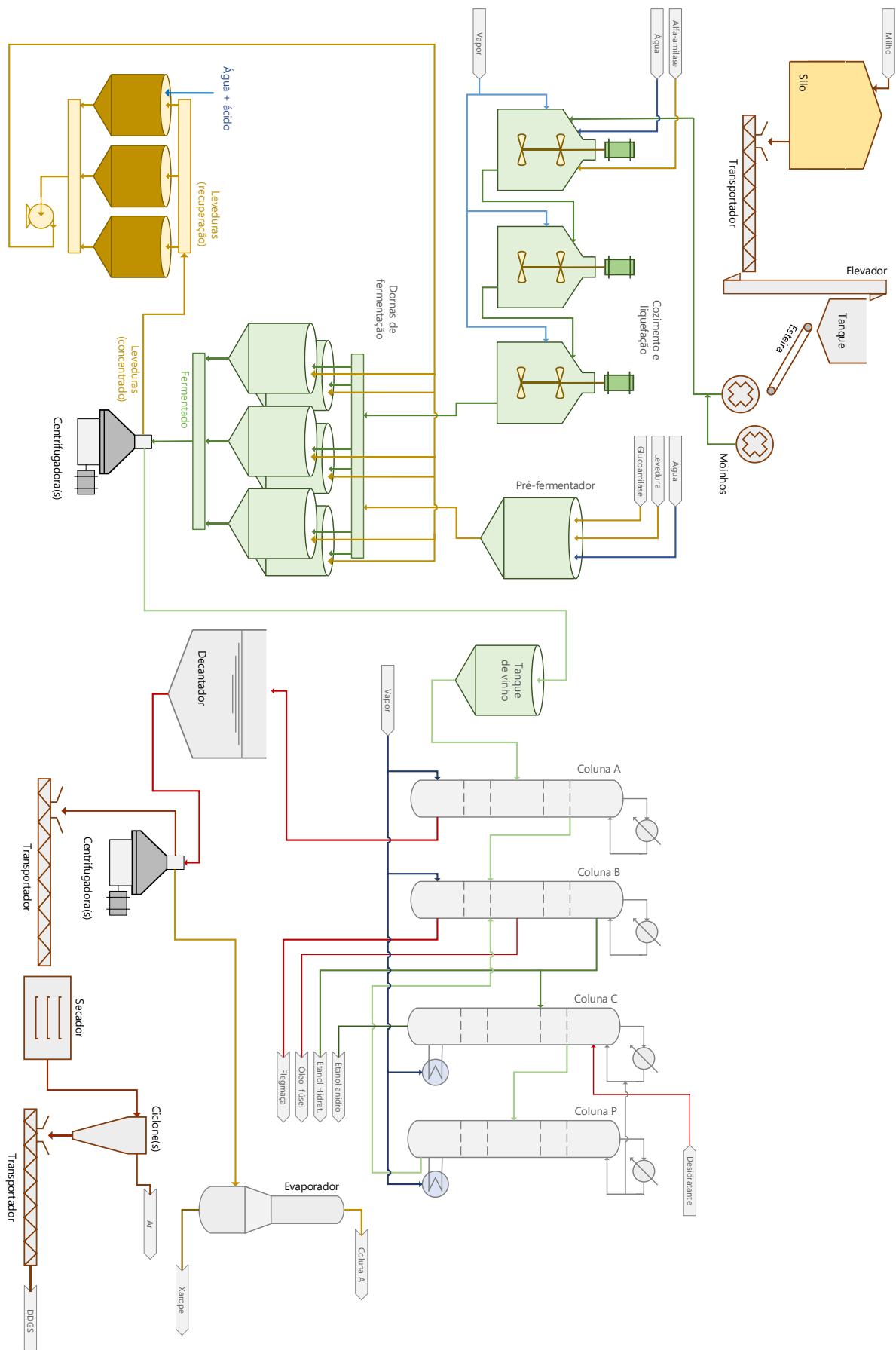


Figura 4-43 – Esquema processual de uma fábrica de bioetanol produzido a partir de milho

4.5.1 FÁBRICAS DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL DO TIPO FLEX

As fábricas de bioetanol ‘flex’ são um conceito que tem como finalidade de otimizar a operação deste tipo de unidades industriais, reconhecendo que no período entre safras as fabricas têm períodos ociosos nos quais não se tira partido nem da infraestrutura nem do pessoal afeto à unidade.

As fábricas de bioetanol de cana-de-açúcar não se dedicam apenas à produção de etanol, ou seja, produzem também açúcar. Porém, a ‘entressafra’ da cana é de cerca de 4~5 meses [241] [299], o que cria uma oportunidade para, durante esse período, produzir etanol de milho ou de outras culturas. Além disso, uma fábrica que permita mudar de *feedstock* em função das condições de mercado tem uma vantagem competitiva muito grande sobre as fábricas ‘full’ por força da flexibilidade de gestão que beneficia.

Conforme se apontou, as fábricas de bioetanol de cana ou de milho não conseguem intercambiar de *feedstock* de uma forma simples. Os processos de pré-tratamento da cana e das matérias amiláceas são completamente diferentes. Todavia, a jusante do pré-tratamento a utilização do equipamento industrial permite alguma partilha.

Os fornecedores de soluções de engenharia para a indústria do bioetanol referem que o projeto de uma fábrica de ‘flex’ permite partilhar diversas unidades [299], designadamente:

- A unidade de fermentação, sobretudo quando operada em modo *batch* tem a possibilidade de receber soluções açucaradas fermentáveis provenientes de diversas matérias-primas.
- A secção de purificação do etanol hidratado para se obter etanol anidro, na unidade de destilação, não requer adaptações. O mesmo sucede para nos tanques de armazenamento de etanol.
- Os sistemas de recolha e tratamento dos gases de fermentação e de arrefecimento das dornas de fermentação não requerem adaptação.
- A infraestrutura de receção de matéria-prima e de expedição de etanol também pode ser partilhada.

Os projetos de conversão de fábricas ‘full’ de cana para ‘flex’ tem tido expressão no Brasil, havendo trabalho publicado que aponta grandes vantagens técnico-económicas. Grippa et al. [241] apontam um período de retorno de apenas 3,6 anos e uma TIR de 24% para uma conversão numa usina do Mato Grosso, fazendo notar que tempos de retorno de 10 anos já são considerados muitas vezes atrativos.

Para além das vantagens económicas, as fábricas ‘flex’ também induzem benefícios ambientais. Numa análise de ciclo de vida, a produção de uma unidade industrial ‘flex’ permite poupanças de CO₂, por litro de bioetanol produzido, superior ao de uma unidade ‘full’ [241].

4.5.2 FÁBRICAS DE BIOETANOL PRODUZIDO A PARTIR DE MATÉRIA LIGNOCELULÓSICA

As fábricas de bioetanol produzido a partir de matéria lignocelulósica, ou de segunda geração, são a mais recente tendência nesta indústria e, como tal, ainda baseadas em tecnologias pouco maduras.

O primeiro projeto de demonstração de bioetanol de segunda geração iniciou operações em 2004, em Ottawa no Canadá e, em outubro de 2013, foi inaugurada em Crescentino, Itália, a primeira fábrica de bioetanol celulósico com uma escala industrial [300] [301].

Apesar de se ter caracterizado nos subcapítulos anteriores as etapas de produção de bioetanol, incluindo o de segunda geração, importa apresentar uma visão de conjunto. Nesse aspeto, a tecnologia PROESA®, implementada pela Biochemtex em Crescentino merece especial relevo, não apenas por ter sido pioneira, mas também por haver informação caracterizadora disponível.

O projeto BIOLYFE, apoiado pela Comissão Europeia através dos fundos do 7.º Programa Quadro, procurou melhorar as etapas críticas do processo e demonstrar a produção à escala industrial de bioetanol de segunda geração, abrangendo toda a cadeia de abastecimento, desde o fornecimento de matéria-prima, passando pela produção do etanol, até à sua utilização.

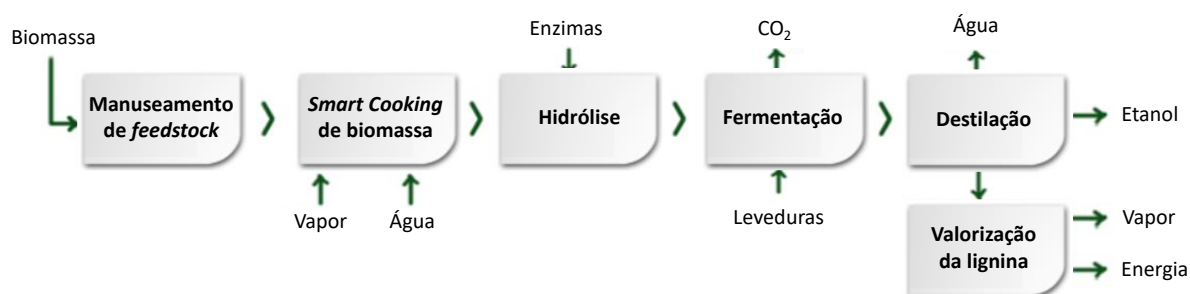
A fábrica da Biochemtex SpA, em Crescentino (Itália), com capacidade de 40.000 toneladas por ano - 50 x 10⁶ litros de bioetanol -, processando 180.000 ton/ano de biomassa seca [301]. As matérias-primas são subprodutos agrícolas ou culturas energéticas não adequadas para consumo alimentar – palha de trigo e *arundo donax*.

Figura 4-44 – Vista geral da fábrica de produção de bioetanol de Crescentino [301]



A Figura 4-45 apresenta um diagrama processual simplificado da fábrica da Biochemtex SpA, em Crescentino, cujas etapas serão descritas nos próximos pontos.

Figura 4-45 – Diagrama processual simplificado da fábrica de produção de bioetanol de Crescentino [301] [302]



4.5.2.1 ARMAZENAMENTO E MANUSEAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas processadas na fábrica são armazenadas e transportadas através de esteiras aos sistemas de moagem e pré-tratamento [301].

O armazenamento e manuseamento das matérias-primas depende do tipo de biomassa:

- a biomassa seca - palha de trigo - é entregue em fardos, armazenada em galpão aberto e depois transportado através de uma ponte rolante até um sistema de 'desmontagem', onde os fardos são abertos e peneirados para remoção de metais, pedras e outros materiais estranhos antes de serem transportados para o processo de moagem [301].

As operações necessárias à trituração e limpeza da palha são realizadas no interior do armazém, garantindo assim a contenção das emissões de poeiras e ruído na fábrica [301].

- A biomassa fresca - Arundo Donax - é armazenada em edifício aberto e depois mobilizada em esteiras de transporte para preparação [301].

Arundo Donax pode ser armazenado durante três dias a partir do momento da colheita para minimizar a sua degradação [301].

A biomassa é alimentada a um silo de compensação, que precede a unidade de pré-tratamento [301].

Figura 4-46 – Área de preparação da biomassa [301]



4.5.2.2 PRÉ-TRATAMENTO: PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

A Biochemtex, após análise aprofundada das tecnologias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica mais conhecidas, identificou a explosão a vapor como o processo mais promissor para alcançar os objetivos pretendidos, tendo baseado o seu processo de pré-tratamento nessa tecnologia [301].

Assim, com base nessas conclusões, a Biochemtex concebeu para a fábrica de Crescentino um processo de ‘*smart cooking*’, de duas etapas: (i) uma explosão a vapor, a elevada pressão e temperatura, seguido de uma (ii) lavagem com água sobreaquecida (ver a Tabela 4-5 e a Tabela 4-6).

Esta tecnologia mantém as principais vantagens dos processos padrão à base de vapor e água - sem adição de produtos químicos e com elevada eficiência na separação de celulose e hemicelulose -, reduzindo a formação de inibidores para os processos subsequentes.

Adicionalmente, a Biochemtex estudou e desenvolveu um processo de concentração das pentoses (açúcares C5) e melhoria da fase líquida do pré-tratamento. Este processo concentra os açúcares C5 por refinação, removendo também os compostos indesejados, como o ácido acético, o furfural e o 5-HMF (5-hidroximetilfurfural), que podem impactar negativamente o processo fermentativo [301].

A Biochemtex sustenta que o processo de pré-tratamento da fábrica de Crescentino assegura a (i) redução da cristalinidade da fibra de celulose e (ii) aumenta a porosidade da biomassa de forma a facilitar a hidrólise enzimática, incluindo a despolimerização das cadeias de hemicelulose [301]. Aponta também as seguintes vantagens:

- Fácil de escalar;
- Sem adição de produtos químicos, ou seja, não requer materiais específicos para ambientes ácidos ou alcalinos, nem requer etapas de neutralização;

- Elevada flexibilidade no que respeita a matérias-primas: culturas energéticas, resíduos agrícolas e industriais, espécies lenhosas, etc;
- Elevada recuperação de açúcares C5, com baixa produção de inibidores, e boa acessibilidade à hidrólise enzimática.

4.5.2.3 PRÉ-TRATAMENTO: HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A Biochemtex desenvolveu uma tecnologia de redução de viscosidade que permite liquefazer de forma eficiente o material pré-tratado e garantir um fluxo constante e contínuo ao fermentador.

Trata-se de um processo de liquefação enzimático, que precede a etapa de sacarificação e fermentação, com tempos de residência curtos, tolerando um teor de matéria seca até 40% [301]. Este processo reduz a celulose e hemicelulose a cadeias de oligossacarídeos mais simples (C5 – C6), com muito baixo consumo de energia [301].

O processo inclui uma área de hidrólise enzimática, um sistema de arrefecimento e tratamento dos voláteis formados. A área de hidrólise enzimática é composta por dois reatores em série:

- O EH1 - tanque de redução de viscosidade - recebe a corrente C6 e a corrente C5 tratada, admite o preparado de enzimas e reduz a viscosidade da biomassa, por hidrólise enzimática, até ser possível a transferência do hidrolisado através de uma bomba centrífuga para o EH2 [301].

Conforme se referiu, o EH1 tolera até 40% de matéria seca e o tempo de retenção é ajustado para a viscosidade desejada [301].

- No EH2 prossegue a hidrólise enzimática, obtendo-se oligossacarídeos mais simples que permitam alimentar o processo de sacarificação/fermentação [301].

É realizado controle de pH aos reatores (EH1 e EH2), bem como a temperatura do processo de hidrólise é definida e controlada através de um sistema de arrefecimento. O gás de ventilação produzido durante a hidrólise é encaminhado para um destruidor de VOC (*Volatile Organic Compound*)⁷⁴ [301].

⁷⁴ *Volatile Organic Compounds* (VOC), ou Compostos Orgânicos Voláteis, são gases reativos libertados durante a combustão ou evaporação de combustíveis. Os VOC são considerados poluição atmosférica, reagem com o NOx na presença da luz solar e formam ozono. São exemplos de VOC uma ampla gama de moléculas à base de carbono, como aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos.

O preparado de enzimas é o Cellic CTec 3®, da Novozymes, que está disponível comercialmente. O fornecedor aponta como vantagens a boa tolerância a inibidores e o desempenho com alto teor de sólidos [301].

A Biochemtex aponta as seguintes vantagens do processo de redução de viscosidade por hidrólise enzimática [301]:

- Fácil de escalar;
- Tempos de retenção de poucas horas, mesmo com baixa carga de enzimas e com teores de matéria seca de até 40%;
- Baixa intensidade energética;
- O grau de hidrólise é ajustável de acordo com os requisitos do processo de fermentação.

Figura 4-47 – Área de pré-tratamento e hidrólise enzimática [301]



4.5.2.4 FERMENTAÇÃO

No que respeita à conceção do processo de fermentação, é determinante uma análise aprofundada às matérias-primas processadas, aos preparados de enzimas a utilizar na hidrólise, às leveduras, etc.

Tratando-se de biomassa lignocelulósica colocam-se dois grandes desafios: (i) a necessidade de fermentar glucoses (C6) e xiloses (C5), sendo que a fermentação dos C5 requer microrganismos específicos, e (ii) a presença de compostos inibidores, cujo maior ou menor grau dependerá dos processos de pré-tratamento e hidrólise a montante.

Com efeito, a fermentação da biomassa lignocelulósica tem uma complexidade acrescida face aos processos convencionais e apenas algumas estirpes de *Saccharomyces Cerevisiae* conseguem fermentar os C5 [301]. Adicionalmente, os microrganismos devem tolerar a presença de 5-HMF, bem como as concentrações elevadas de etanol que se formam na fermentação [301].

A Biochemtex implementou um processo híbrido em Crescentino que permite a sacarificação simultânea de celuloses e hemiceluloses e, também, a co-fermentação da glucoses (C6) e das pentoses (C5) – SSCF (*Simultaneous Hydrolysis & Co-Fermentation*) [301].

A unidade de fermentação é operada em modo ‘batelada alimentada’ (*fed-batch fermentation*), com uma alimentação baixa de substrato para evitar a formação de inibidores, em particular o 5-HMF [301] (ver subcapítulo 4.3.2).

A unidade é composta por uma área de fermentação, uma secção de propagação de microrganismos e os sistemas de arrefecimento e de tratamento dos voláteis, que se descrevem seguidamente;

- A área de fermentação é composta por seis dornas que recebem a biomassa parcialmente hidrolisada, proveniente da unidade de redução de viscosidade/hidrólise enzimática descrita anteriormente [301]. Esta corrente é arrefecida antes de ser admitida às dornas de sacarificação/fermentação.

O ciclo de fermentação compreende várias operações:

- i. o enchimento das dornas com uma prémistura de mosto e de fermento proveniente da secção de propagação de microrganismos – a operação de enchimento demora cerca de 16 horas [301];
- ii. as reações de fermentação, com formação de bioetanol e CO₂, com os fermentadores em repouso por um período de aproximadamente 63 horas - durante esse tempo ocorre a conversão dos açúcares complexos em açúcares simples e dos açúcares simples em álcool [301];
- iii. a operação de descarga, a polpa é bombeada para o tanque de ‘cerveja’ - um tanque de retenção que permite que a cerveja seja continuamente alimentada ao sistema de destilação.
- iv. a operação de limpeza, após a descarga.

- A secção de propagação de microrganismos, composta por dois tanques de propagação (produção) de levedura, onde a levedura cresce rapidamente com a adição de uma pequena quantidade de ar [301].

Os tanques de propagação são alimentados por um tanque de mistura, preenchido com leveduras, fermento e água, e por material hidrolisado contendo monosacarídeos ou melaço de açúcar para manter a condição ideal de crescimento dos microrganismos [301].

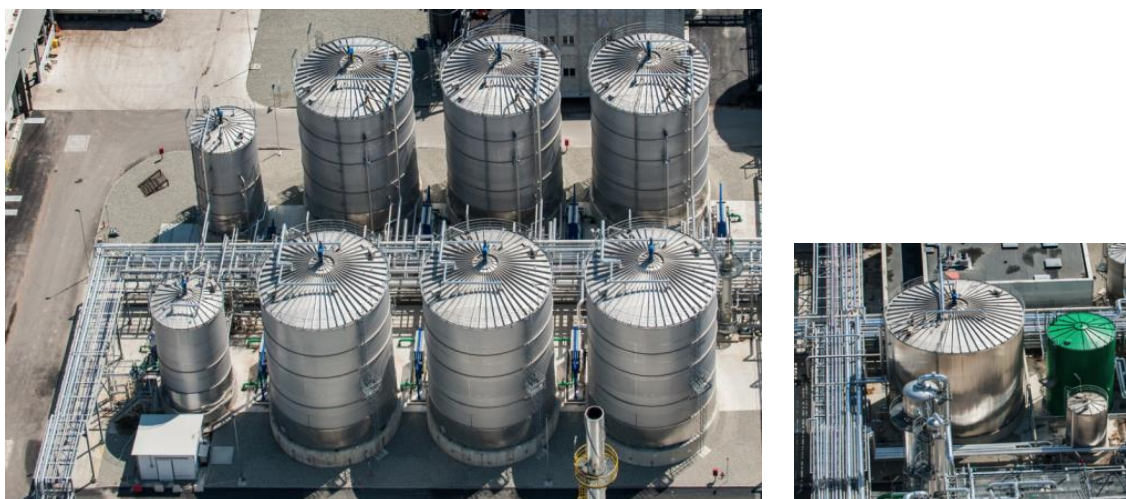
Todo o processo de propagação (produção) de leveduras é por lotes.

- À semelhança da unidade de redução de viscosidade/hidrólise enzimática, é realizado controle de pH aos fermentadores, tanques de propagação e tanques de mistura, bem como a temperatura do processo é definida e controlada através de um sistema de arrefecimento [301].

Com efeito, uma grande quantidade de calor é produzida durante a fermentação proveniente do metabolismo dos microrganismos. O calor gerado pela agitação dos fermentadores não é relevante [301].

- O sistema de tratamento de voláteis recolhe a fase gasosa produzida durante a fermentação - essencialmente dióxido de carbono e etanol – encaminhando-a para uma coluna de purificação. O etanol residual é recuperado e enviado para o sistema de destilação, conjuntamente com a cerveja dos fermentadores. O CO₂ é enviado para o destruidor de VOC (Volatile Organic Compound) [301].

Figura 4-48 – Área de fermentação e tanque de ‘cerveja’ [301]



4.5.2.5 DESTILAÇÃO

A Biochemtex implementou ainda uma unidade de destilação com destilação convencional + purificação adicional do etanol em peneiros moleculares (zeólitos) [301].

A destilação convencional duas colunas: a primeira, a coluna de destilação ('coluna de cerveja') e a segunda de retificação, semelhante ao descrito no subcapítulo 4.4.1, com a particularidade de a 'cerveja' a destilar ter uma elevada quantidade de sólidos em suspensão [301]. Na destilação convencional é removido o CO₂ e a maior parte da água, concentrando o etanol numa composição quase azeotrópica.

O etanol hidratado obtido passa por uma peneira molecular, obtendo-se etanol anidro (ver subcapítulo 4.4.2).

O sistema é muito semelhante ao de uma fábrica de bioetanol de primeira geração, porém, a natureza do material lignocelulósico impõe algumas diferenças, nomeadamente o tipo de enchimento utilizado para mitigar as incrustações na 'coluna de cerveja'.

A 'coluna de cerveja', para além de um enchimento com bandejas especiais, é operada sob vácuo para minimizar depósitos de lignina [301].

A corrente de fundo da 'coluna de cerveja', com água e sólidos, é enviada para uma secção de separação de fases sólida e líquida [301]. A lama é recolhida, seguida de filtragem e desidratação, por forma a separar a lignina da corrente aquosa [301]. A lignina alimenta uma cogeração e as frações líquidas são encaminhadas para unidades de tratamento de efluentes [301].

Figura 4-49 – Unidade de destilação e armazenamento de bioetanol [301]

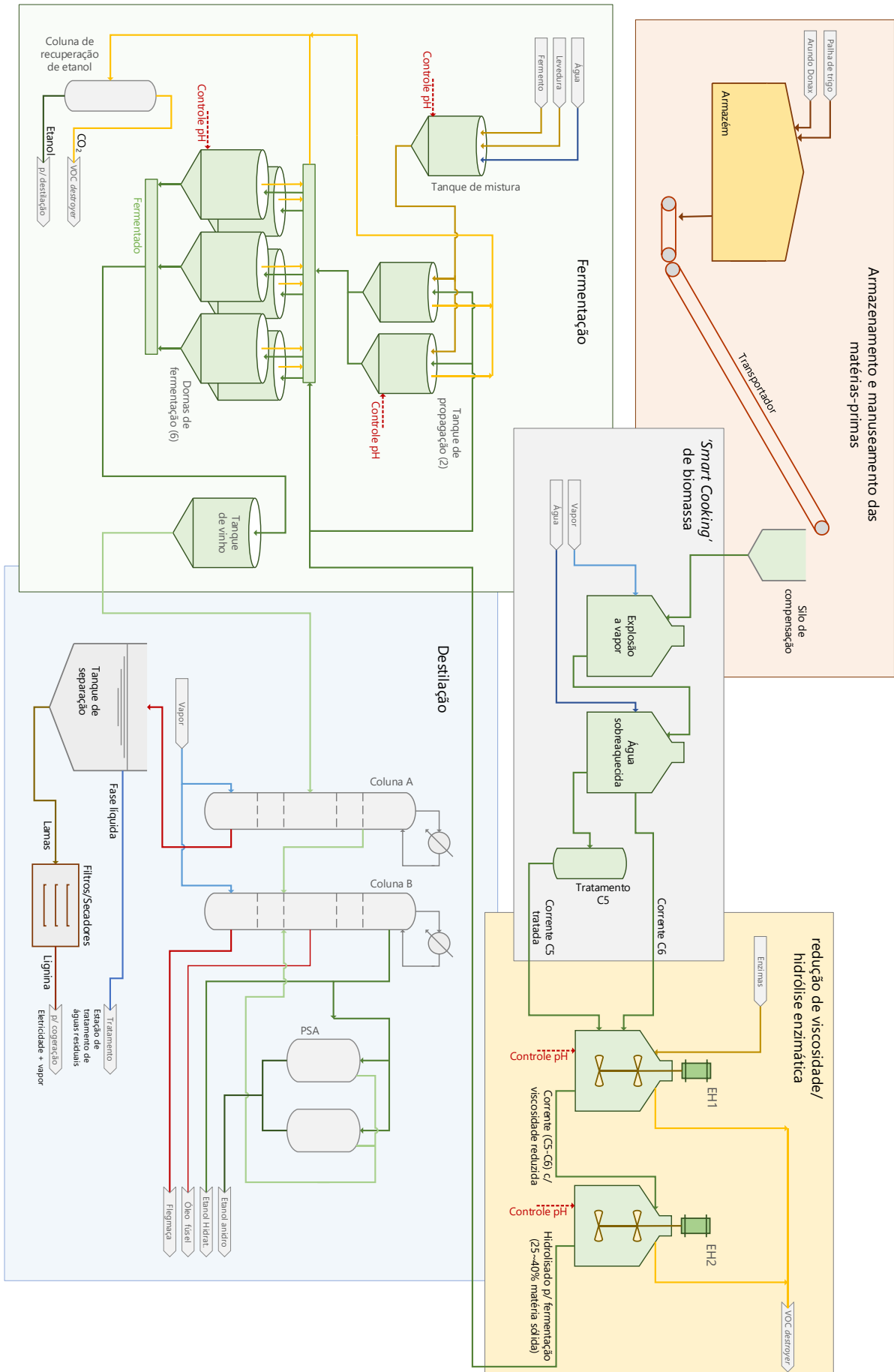


A Biochemtex identifica as seguintes vantagens na sua unidade de destilação [301]:

- Baixa intensidade energética;
- Potencial de utilização de águas residuais para produção de biogás;
- Recuperação da lignina para produção de energia;
- A pureza da lignina torna possível que seja utilizada como matéria-prima para outros usos futuros (por exemplo, produtos químicos).

A Figura 4-50 apresenta um esquema processual simplificado da fábrica de demonstração de bioetanol de Crescentino, resumindo a caracterização apresentada.

271



4.5.2.6 OUTRAS FÁBRICAS DE BIOETANOL PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Apesar das fábricas de bioetanol produzido a partir de biomassa lignocelulósica serem uma realidade recente – a primeira com escala industrial foi inaugurada à sensivelmente 10 anos –, existem presentemente algumas unidades industriais em operação e diversos projetos demonstração em curso.

Estes projetos apresentam algumas semelhanças entre si, como por exemplo a utilização preferencial de resíduos agrícolas e florestais como matérias-primas, alguma predominância nas tecnologias de explosão a vapor no pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas ou ainda a sacarificação e fermentação em simultâneo. Ainda assim, nota-se uma grande diversidade de abordagens, sendo que as tecnologias competem entre si para se obter uma solução ótima, técnico-económica, para cada tipo de matéria-prima.

Neste subcapítulo será então apresentada uma revisão sumária de algumas dessas unidades de produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica, com pequenas descrições, que permitam uma visão generica desses projetos.

Figura 4-51 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulósica - Clariant, Straubing [300] [302]

- **Promotores:** *Süd-Chemie, Clariant Corporation.*
- **Localização:** *Straubing (Alemanha).*
- **Capacidade projeto:** aproximadamente $1,26 \times 10^6$ litros de bioetanol (1000 ton/ano) a partir de matéria-prima lignocelulósica (resíduos agrícolas).
- As principais matérias-primas incluem palha de trigo, palha de milho e outros cereais, e o bagaço da cana-de-açúcar.
- Tecnologia *Sunliquid da Süd-Chemie*, que converte hexoses e pentoses simultaneamente.
- A matéria-prima triturada passa por pré-tratamento hidrotérmico com explosão de vapor.
- Produção local de enzimas, que quebram a celulose e hemicelulose em monossacarídeos simples.
- O processo *Sunliquid* permite que os açúcares C5 e C6 sofram fermentação simultânea.
- O processo de recuperação do etanol celulósico utiliza uma tecnologia da Süd-Chemie que consome menos 50% de energia do que a destilação convencional.
- A energia necessária para todo o processo é proveniente da fração de lignina não fermentável, tornando o processo produtivo neutro climaticamente. O bioetanol produzido permite uma poupança de 95% das emissões de CO₂ por comparação à gasolina fóssil.
- **Investimento:** 28×10^6 EUR.
 16×10^6 EUR são atribuídos à construção; e 12×10^6 EUR são utilizados para investigação e desenvolvimento; O Ministério da Educação e Investigação concedeu de cerca de 10×10^6 EUR.



Figura 4-52 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosa – *Kalundborg* [300] [302]

- **Promotores:** *DONG Energy*.
- **Localização:** *Kalundborg* (Dinamarca).
- **Capacidade projeto:** 5,4 x 10⁶ litros de bioetanol a partir de matéria-prima lignocelulósica (palha trigo); 11 400 ton de *pallets* e 13 900 ton de melaço de C5.
- A central de *Kalundborg* demonstra a integração energética com uma central elétrica. A central termoeletrica queima etanol, por sua vez, o vapor da central 'cozinha' a palha, ou seja, o vapor decompõe as fibras da palha, por forma a convertê-las em açúcares, etanol e lignina.
- Enzimas fornecidas por *Danisco Genencor*, *Novozymes* e *Royal DSM*.
- Co-fermentação de C5 e C6 (fase II);
- A unidade de demonstração tem quatro produtos: etanol, biocombustível em pó, xarope de melaço para ração animal e inibidor natural de bactérias.
- A central produz mais energia do que a que consome para converter a biomassa, resultando um excedente energético que reduz o custo, demonstra a eficiência e permite a viabilidade financeira do projeto.
- **Investimento:** 54 x 10⁶ EUR.
10,3 x 10⁶ EUR financiados pelo programa dinamarquês EUDPA e 9,1 x 10⁶ EUR financiados pelo 7.º Programa-Quadro Europeu. Foi concedido apoio da Comissão Europeia para o desenvolvimento da tecnologia numa fase anterior



Figura 4-53 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosa - *Biogasol* [300]

- **Promotores:** *Biogasol*.
- **Localização:** *Aakirkeby*, na ilha de Bornholm (Dinamarca).
- **Capacidade projeto:** 5 x 10⁶ litros de bioetanol. O projeto pretende demonstrar a conversão de resíduos agrícolas, como palha, resíduos de jardim, culturas energéticas e vegetação de margens das estradas em bioetanol.
- O processo utiliza um pré-tratamento termoquímico – o sistema *Carbofrac* da *BioGasol* -, projetado para matérias-primas lignocelulósicas, baseada no método de explosão húmida, que combina a explosão a vapor e a oxidação húmida, com adição de oxigénio na expansão a altas temperaturas (170-200°C).
- Utiliza-se ainda um processo de fermentação patenteado pela baseado em micróbios que convertem hexoses e pentoses em etanol.
- Utiliza-se ainda um processo de fermentação patenteado pela baseado em micróbios que convertem hexoses e pentoses em etanol.
- O processo permite integração de calor e energia com sistemas externos. A água de processo é reutilizada, minimizando o desperdício e o consumo de água.
- A figura abaixo apresenta um diagrama de processo simplificado da fábrica.
- **Investimento:** Três subvenções concedidas pelo Ministério Dinamarquês da Energia e do Clima: 3,7 x 10⁶ EUR (Fase I) + 10,5 x 10⁶ EUR (Fase II) + 1,7 x 10⁶ EUR (apoio de atividades de instalações piloto por parte do parceiro científico a Universidade de Aalborg).

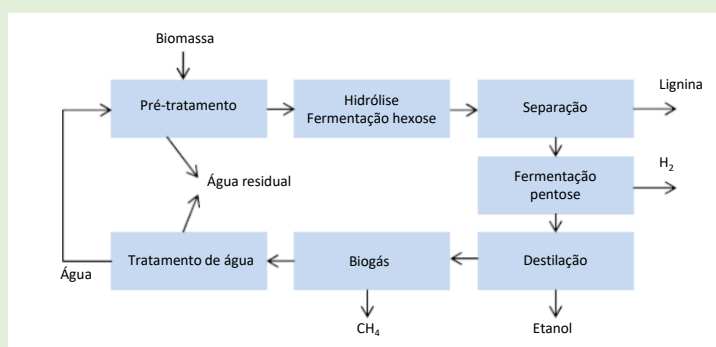


Figura 4-54 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosa – BCyL, Salamanca [300]

- **Promotores:** Biocarburantes de Castilla y León, S.A. (BCyL), com participação de EBRO Puleva, S.A. (50%) e Abengoa Bioenergía, S.A. (50%).
- **Localização:** Babila fuente – Salamanca (Espanha).
- **Capacidade projeto:** 5 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de palha de trigo e milho como matéria-prima.
- O processo de produção envolve as seguintes etapas: (i) preparação de biomassa, (ii) pré-tratamento termoquímico (explosão de vapor *SunOpta*, sem fracionamento); (iii) hidrólise enzimática e fermentação (com enzimas, em parte produzidas pela Abengoa, e leveduras); (iv) destilação para recuperação de etanol e coproduto sólido.
- O projeto pretende fermentar pentoses, abrindo as portas para a próxima etapa da evolução tecnológica do processo.



Figura 4-55 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosa – Borregard Ind., Sarpsborg [302]

- **Promotores:** Borregard Industries, S.L..
- **Localização:** Sarpsborg (Noruega).
- **Capacidade projeto:** 140 x 10³ litros de bioetanol via conversão de palha de cereais e bagaço de cana-de-açúcar (ou 22 toneladas de açúcares C5/C6 por ano) + 200 toneladas de produtos especializados de lignina/ano.
- O processo de produção envolve as seguintes etapas:
 - preparação de biomassa,
 - pré-tratamento *Organosolv* (tecnologia BALI®),
 - lavagem/fracionamento;
 - hidrólise enzimática,
 - fermentação;
 - destilação para recuperação de etanol e coproduto sólido.

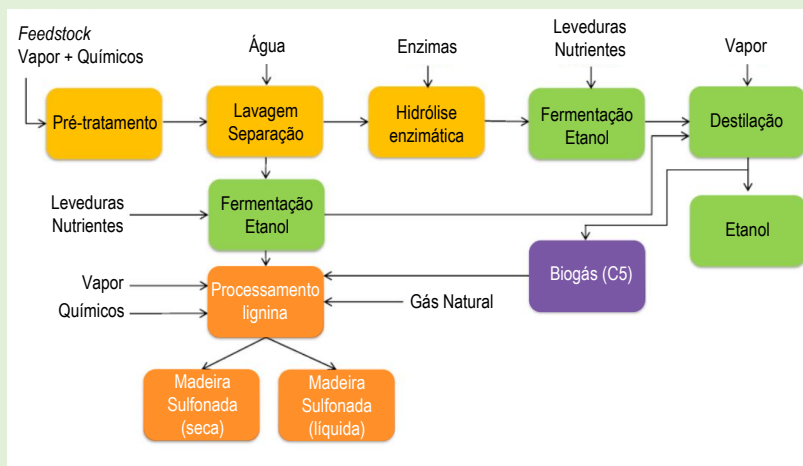


Figura 4-56 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – *Arbengoa, Lacq* [300]

- **Promotores:** *Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías*, com a participação de: *Green Value* (Suíça), *TNO* (Holanda), *Communauté d'Agglomération Pau-Pyrénées* e *Communauté de Communes of Lacq* (França).
- **Localização:** Centro Petroquímico de Lacq, Pirenéus-Atlânticos (França).
- **Capacidade instalada:** 250 x 10⁶ litros de bioetanol, 200 x 10⁶ litros c/ milho + 50 x 10⁶ litros via destilação de álcool de baixa qualidade.
- **Capacidade projeto:** 50 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de resíduos florestais e agrícolas; pode processar 522 tons/dia de biomassa lignocelulósica seca; também recupera a lignina e biomassa 'destilada'.
- **Investimento:** 10,5 x 10⁶ EUR, c/ financiamento comunitário de 8,6 x 10⁶ EUR.



Figura 4-57 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – *Jennings, EUA* [300]

- **Promotores:** *Verenium Corporation*.
- **Localização:** *Jennings - Louisiana* (EUA).
- **Capacidade projeto:** 5,3 x 10⁶ litros de bioetanol a partir de matéria-prima lignocelulósica (resíduos agrícolas).
- Preparação da biomassa com moagem e lavagem, seguida de hidrólise enzimática com vapor e condições levemente ácidas, de onde resulta xarope de pentose a partir da hemicelulose e fibra de celulose para posterior conversão enzimática em glicose.
- A pasta de fibra de celulose e xarope de pentose segue para uma etapa de separação líquido/sólido onde o xarope de pentose é separado dos sólidos da fibra.
- Os açúcares hexose e pentose são fermentados separadamente.
- O xarope de pentose é fermentado para produzir uma cerveja de pentose.
- As fibras de celulose são misturadas com enzimas e microrganismos de fermentação - processo de hidrólise + fermentação simultâneo dos C6 -, obtendo-se uma cerveja de hexose.
- As cervejas de pentose e hexose são combinadas e enviadas para destilação para recuperação do etanol.
- Os resíduos da destilação são recolhidos, desidratados e enviados para a caldeira de biomassa como combustível para gerar vapor e energia utilizada em toda a instalação.



Figura 4-58 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – *Poet/DSM, EUA* [302]

- **Promotores:** *Poet/DSM (Project Liberty)*.
- **Localização:** Emmetsburg – Iowa (EUA).
- **Capacidade projeto:** 76 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de palha de milho como matéria-prima. (Biogás + Cogeração c/ lignina)
- Pré-tratamento com ácido diluído em dois estágios;
- Co-fermentação C5+C6;
- Integrada numa usina de bioetanol de milho (via seca).



Figura 4-59 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica - *DuPont, Nevada, EUA* [302]

- **Promotores:** *DuPont*.
- **Localização:** Nevada – Iowa (EUA).
- **Capacidade projeto:** 125 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de palha de milho como matéria-prima. (Cogeração c/ lignina)
- Pré-tratamento com amônia diluída;
- Hidrólise enzimática;
- Fermentação Bacteriana (*Zymomonas mobilis* recombinante);
- Sem desperdício de água (reciclagem total de água).



Figura 4-60 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica - *Arbengoa, Kansas, EUA* [302]

- **Promotores:** *Abengoa Bioenergía, S.A.*
- **Localização:** Hugoton – Kansas (EUA).
- **Capacidade projeto:** 95 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de palha de milho como matéria-prima. (Biogás + Ração animal + Cogeração c/ lignina).
- pré-tratamento c/ explosão de vapor catalisado (H₂SO₄);
- produção de enzimas in situ;
- hidrólise enzimática e co-fermentação de C6.



Figura 4-61 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – *GranBio, Brasil* [302]

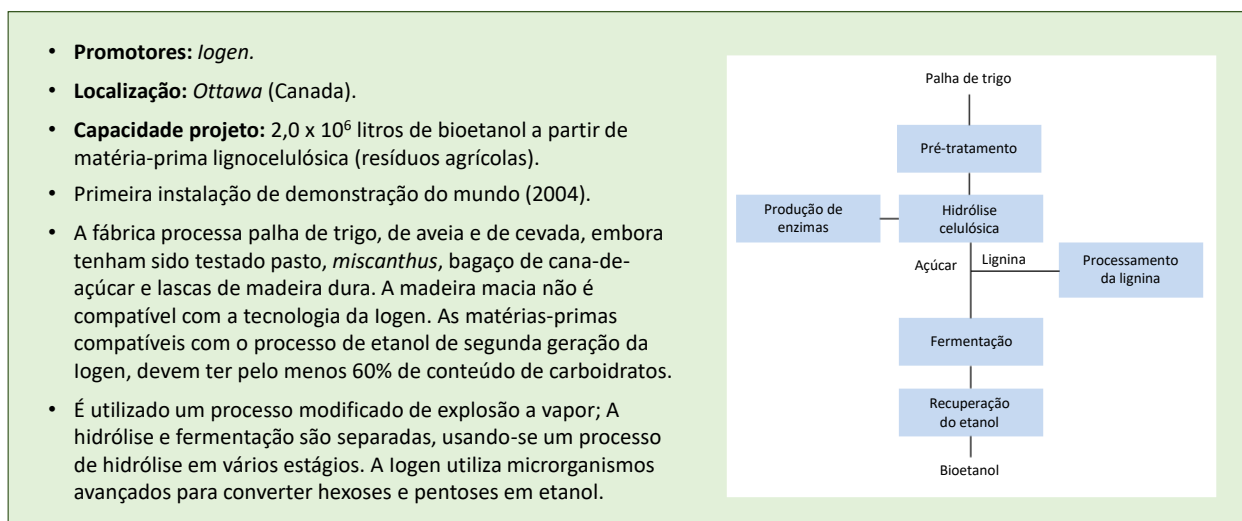
- **Promotores:** *GranBio*.
- **Localização:** São Miguel dos Campos – Alagoas (Brasil).
- **Capacidade projeto:** 80 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de palhas de cana-de-açúcar como matéria-prima. (Cogeração c/ lignina e palha)
- Pré-tratamento PROESA®;
- Co-fermentação C5+C6;
- Integrada numa usina de bioetanol de cana-de-açúcar.



Figura 4-62 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulosica – *Raízen, Brasil* [302]

- **Promotores:** *Raízen*.
- **Localização:** Piracicaba – SP (Brasil).
- **Capacidade projeto:** 40 x 10⁶ litros de bioetanol via conversão de palhas e bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. (Cogeração c/ lignina)
- Tecnologia logen – explosão de vapor catalisada por ácido;
- Integrada numa usina de bioetanol de cana-de-açúcar.



Figura 4-63 – Unidade de produção de bioetanol c/ biomassa lignocelulósica – *logen, Canadá* [300]

A produção do bioetanol a partir de matéria lignocelulósica não tem tido um caminho fácil. Dos projetos referidos anteriormente alguns deixaram de estar operacionais e outros mudaram de promotores devido a dificuldades de sustentabilidade econômica.

A canadiana *logen Corp.*, que lançou em 2004 a primeira unidade de demonstração de bioetanol de segunda geração (2G) em *Ottawa*, já passou períodos de *layoff* tendo parado, inclusive, a operação dessa unidade [303]. Ainda assim, o trabalho desenvolvido na unidade de demonstração deu os seus frutos, a *logen* virou-se para o Brasil, onde juntamente com a *Raízen* numa *joint venture* 50%/50% avançaram para um projeto de dimensão comercial em *Piracicaba*, integrado numa unidade 1G de cana-de-açúcar [304].

A *Abengoa Bioenergia S.A.*, um dos maiores impulsionadores de bioetanol 2G tem passado por grandes dificuldades. Os projetos em Espanha, nos EUA, no Brasil e em França sofreram muitos reveses, com a insolvência da multinacional sempre como pano de fundo [305]. No ano de 2023 a *Cox Energy* adquire a *Abengoa*, dando continuidade ao portfólio de projetos incluindo os de combustíveis sustentáveis [306].

A *Biogasol* mantém-se como fornecedor de tecnologia para a indústria de bioetanol 2G, porém, a unidade de demonstração deixou de operar.

Em 2023 a suíça *Clariant* decidiu encerrar a sua produção de bioetanol 2G, com a tecnologia *Sunliquid®*, em *Podari* na Roménia, e reduzir as atividades nas instalações alemãs em *Straubing* [307].

Apesar de todas as dificuldades, existem cada vez mais patentes e projetos em curso para bioetanol 2G - em 2020 contavam-se 46 projetos ativos em bioetanol 2G, incluindo algumas unidades industriais em construção [308] -, o que permite olhar para este segmento de biocombustíveis com otimismo.

4.6 ESPECIFICAÇÕES DO BIOETANOL

O bioetanol obtido a partir de matéria renovável é indistinguível quimicamente do etanol que se obtém a partir de matéria fóssil, mais concretamente a partir da hidratação do etileno. Nessa medida, o que distingue um de outro é o processo de certificação das matérias-primas utilizadas, as quais, no caso do bioetanol, devem ser de matriz renovável.

Tendo em conta o processo de fabrico do bioetanol, existe uma norma que limita o seu teor de impurezas – a EN 15376 -, de forma a assegurar as melhores condições para o *blending* com a gasolina, assegurando que o combustível obtido respeita os padrões de qualidade impostos pelos fabricantes de veículos e que, nessas condições, o mesmo pode ser introduzido no mercado.

A Tabela 4-14 e seguintes resume a norma EN 15376, incluindo as propriedades, limites e métodos de ensaio.

Tabela 4-14 - Norma EN 15376:2014, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, complementado por [18] [309]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Teor de etanol e de outros álcoois de maior peso molecular saturados (C3-C5) ^a	% (m/m)	98,7	---	EN 15721	Define, conjuntamente com outros parâmetros, a pureza do produto. Neste caso o mínimo de teor alcoólico da mistura.
Álcoois de maior peso molecular saturados (C3-C5)	% (m/m)	---	2,0	EN 15721	Limita aos álcoois de maior peso molecular (C3-C5), ou seja, os compostos menos voláteis.
Teor de Metanol	% (m/m)	---	1,0	EN 15721	O metanol é um álcool mais volátil, cuja presença deve ser limitada. O metanol também promove corrosão no motor.
Teor de água	%(m/m)	---	0,3	EN 15489 EN 15692	A presença de água no <i>blending</i> promove a corrosão do motor.
Acidez total (expressa como ácido acético)	% (m/m)	---	0,007	EN 15491	O índice de acidez mede a presença de ácido acético. A acidez deve ser controlada, uma vez que promove corrosão.

a) $C_nH_{2n+1}OH$ c/ n compreendido entre 3 e 5.

Tabela 4-15 - Norma EN 15376:2014, Propriedades para Análise e respetiva Unidade, Valores Limite e Método de Ensaio Associado, complementado por [18] [309]

Propriedades	Unidades	Limite		Método de Análise	Observações
		Mín.	Max.		
Condutividade elétrica	µS/cm	---	2,5	EN 15938	O limite máximo permitido torna praticamente inexistente a capacidade do bioetanol de conduzir corrente elétrica. A condutividade elétrica é, também, um indicador do risco de corrosão de um combustível.
Aparência	---	Claro incolor		EN 15769	---
Teor de cloro inorgânico	mg/kg	---	1,5	EN 15492	A existência de um teor significativo de cloretos pode comprometer a mistura do bioetanol com outros combustíveis pela formação de gomas e de produtos corrosivos. Um teor elevado de cloretos provoca <i>stress corrosion cracking</i> (SCC), devendo por isso ser limitado.
Teor de sulfatos	mg/kg	---	3,0	EN 15492	Um teor elevado de sulfatos provoca SSC, devendo por isso ser limitado.
Teor de cobre	mg/kg	---	0,1	EN 15488 EN 15837	A existência de um teor significativo de cobre pode comprometer a mistura do bioetanol com outros combustíveis pela formação de gomas e produtos corrosivos.
Teor de fósforo	mg/l	---	0,15	EN 15487 EN 15837	A longo prazo, o elevado teor em fósforo é nocivo para o sistema catalítico de emissão de gases de escape.
Matéria insolúvel	mg/100ml	---	10	EN 15691	A presença de matéria insolúvel é indesejável para os motores de combustão interna e, em particular, para os sistemas de injeção e filtragem.
Teor de enxofre	mg/kg	---	10	EN 15485 EN 15486 EN 15837	Menos enxofre significa menor desgaste nos motores de combustão interna e um menor impacto ambiental e na saúde pública. Um teor elevado de enxofre provoca SSC, devendo por isso ser limitado.

A principal motivação para controlar a pureza e limitar os contaminantes do bioetanol resulta da necessidade de assegurar um *blending* com propriedades de queima adequadas, mitigar o desgaste e a corrosão dos motores e eliminar dos gases de escape compostos que impactem negativamente o ambiente e a saúde pública.

No que respeita à incorporação do bioetanol na gasolina, o *standard* na Europa são os 5% em volume (E5). Todavia, as práticas variam muito em função da geografia. Por exemplo, nos EUA a taxa de incorporação

pode ir até aos 10% (E10) e no Brasil até aos 25% (E25), em automóveis convencionais com um mínimo de adaptações. Para os veículos *flex fuel* pode-se chegar a *blendings* E85 e a E100 com etanol hidratado. A Figura 4-64 apresenta os *standards* de *blending* bioetanol/gasolina nos principais mercados.

Figura 4-64 – *Standards* de *blending* bioetanol/gasolina, retirado de [310]

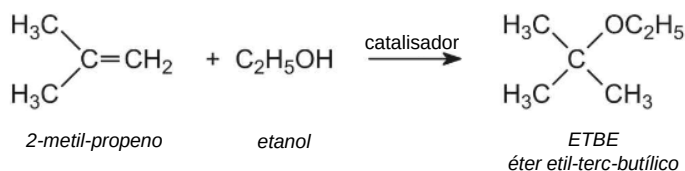
Código	E5	E10	E15	E25	E85	E100
Composição	max. 5% Etanol Anidro min. 95% gasolina	max. 10% Etanol Anidro min. 90% gasolina	max. 15% Etanol Anidro min. 85% gasolina	max. 25% Etanol Anidro min. 75% gasolina	max. 85% Etanol Anidro min. 15% gasolina	água ~5,3% 100% Etanol hidratado (contém em média 5,3% de água)
Países	Europa Ocidental (atual)	EUA (atual) Europa Ocidental (futuro próx.)	EUA (aprovação EPA) veículos > 2000	Brasil	Brasil/Europa	Brasil

Veículos convencionais com ou sem adaptações

Veículos Flex Fuel

O bioetanol para além de poder ser incorporado na gasolina, melhorando as propriedades de queima da mistura obtida, também pode tomar parte da síntese de aditivos oxigenados, como por exemplo o ETBE - Éter Etil-Terc-Butílico.

O ETBE, se obtido a partir de bioetanol - conforme a equação abaixo -, toma a designação de BioETBE. A gasolina *premium* de 98 octanas (IO98), aditivada com BioETBE, é um combustível de elevado desempenho cujo teor de incorporação de biocombustíveis excede o *standard* europeu de 5% do bioetanol (ver Figura 4-64).



Nos termos do artigo 2.º do Decreto-Lei n.º 89/2008, a percentagem volumétrica do bio-ETBE considerada como biocombustível é de 47 %.

4.7 MERCADO DO BIO-ETANOL

À semelhança dos capítulos anteriores, a caracterização da produção de etanol fica concluída com um breve *overview* ao mercado europeu e asiático.

Note-se, porém, que alguns aspetos caracterizadores do mercado europeu de bioetanol foram já apresentados, nomeadamente a produção, importação e consumo de bioetanol na UE (ver Tabela 4-3). Importa por isso monetizar a produção na Europa, se possível com algumas análises comparativas.

À semelhança do que se referiu para biodiesel, HVO e SAF - cujas análises se apresentaram em 2.6 e 3.5 -, os preços à vista de um mercado participado e com elevada liquidez são uma *proxy* razoável para os custos de uma tecnologia, integrando todos os condicionalismos que lhes estão associados.

4.7.1 MERCADO EUROPEU

No mercado Europeu de bioetanol existem disponíveis índices de mercado à vista e a prazo - *swaps* de um mês e de um trimestre -, os quais devem ter aderência a custos de matérias-primas, de produção e, também, a aspetos de contexto como a evolução das obrigações estabelecidas na legislação e regulamentação sobre esta matéria.

O *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, publica cotações de bioetanol para o mercado *spot* e mercado a prazo, designadamente os referidos *swaps* a 1 mês e a um trimestre, no referencial fob ARA. Estas cotações são representativas da produção na UE e, no que respeita ao mercado *spot*, são publicados dois índices designadamente:

- *RED (T2) Ethanol fob ARA range 50-60pc GHG savings* (ou Etanol T2 50-60% GEE red, fob ARA);
- *RED (T2) fob ARA range 68pc GHG savings* (ou Etanol T2 68% GEE red, fob ARA).

O que distingue estes dois índices são a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), com base no comparador de combustível fóssil de 83,8 gCO_{2eq.} /MJ, sendo que o primeiro promove reduções entre 50-60% e o segundo 68%. Os lotes devem ser acompanhados de certificação RED.

A cotação do 'Etanol T2 68% GEE red, fob ARA' só passou a ser disponibilizada a partir de 2020. Nesse ano, o mercado não distinguiu os índices 'Etanol T2 50-60% GEE red, fob ARA' e 'Etanol T2 68% GEE red, fob ARA', sendo que ambos apresentaram invariavelmente a mesma cotação. Em 2021 e 2022 o 'Etanol T2 68% GEE red, fob ARA' transacionou a preços ligeiramente superiores. A Figura 4-65 apresenta a evolução destes dois índices no período entre 2018 a 2022.

Figura 4-65 – Evolução das cotações do bioetanol, entre 2018 a 2022, a preços fob ARA



Fonte: Argus media

A Figura 4-65 permite identificar de uma forma muito clara o impacto da pandemia de Covid-19 nos preços do bioetanol na Europa. A cotação do bioetanol refletiu claramente a retração da procura das gasolinas rodoviárias registada em março e abril do ano 2020, fruto das medidas de confinamento mais fortes. Posteriormente, notou-se uma retoma gradual até outubro e a ‘segunda vaga’ da pandemia no último trimestre do ano de 2020. Importa sublinhar que o consumo de gasolina respondeu mais às restrições da mobilidade individual dos cidadãos do que o gasóleo, pelo que o efeito da pandemia de Covid-19 na procura e preço do bioetanol excede o observado em 2.6 e 3.5 para o biodiesel e HVO, respetivamente.

Desde o início de 2021 até meados de 2022, notou-se um aumento continuado dos preços do bioetanol, muito à semelhança do que sucedeu com o biodiesel, os HVO e o SAF, muito impactado pelas elevadas taxas de inflação e pela guerra na Ucrânia - cujo início é bem perceptível na Figura 4-65. Este ciclo inverteu-se a partir de julho de 2022, com uma diminuição dos preços do bioetanol para valores bem abaixo dos que se verificavam no início do ano de 2022, antes do início da guerra na Ucrânia.

Importa sublinhar das análises apresentadas em 2.6, 3.5 e neste subcapítulo, que a evolução dos preços dos biocombustíveis líquidos, de 2018 a 2022, é bastante coincidente independentemente de se tratarem de tecnologias e matérias-primas diferentes, bem como se tratarem de substitutos renováveis de combustíveis não intermutáveis. Fica por isso a ideia de que os mercados dos biocombustíveis líquidos na Europa se encontram bastante correlacionados, sobretudo por responderem ao mesmo enquadramento regulamentar e metas de incorporação vinculativas idênticas.

MERCADO A PRAZO

As cotações no mercado a prazo atenuaram as variações de preço no mercado *spot*, com uma redução considerável nos momentos em que se notaram as maiores subidas de preço. A Figura 4-66 apresenta a evolução das cotações diárias para o mercado *spot* e mercado a prazo, publicadas no *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary*, para o bioetanol transacionado no referencial fob ARA, entre 2018 e 2022.

Figura 4-66 – Evolução das cotações do bioetanol nos mercados *spot*, *swaps* a um mês e *swaps* a 1 trimestre, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

4.7.2 MERCADO ASIÁTICO

O *Argus Biofuels, daily international market prices and commentary* publica cotações para o bioetanol proveniente do mercado asiático.

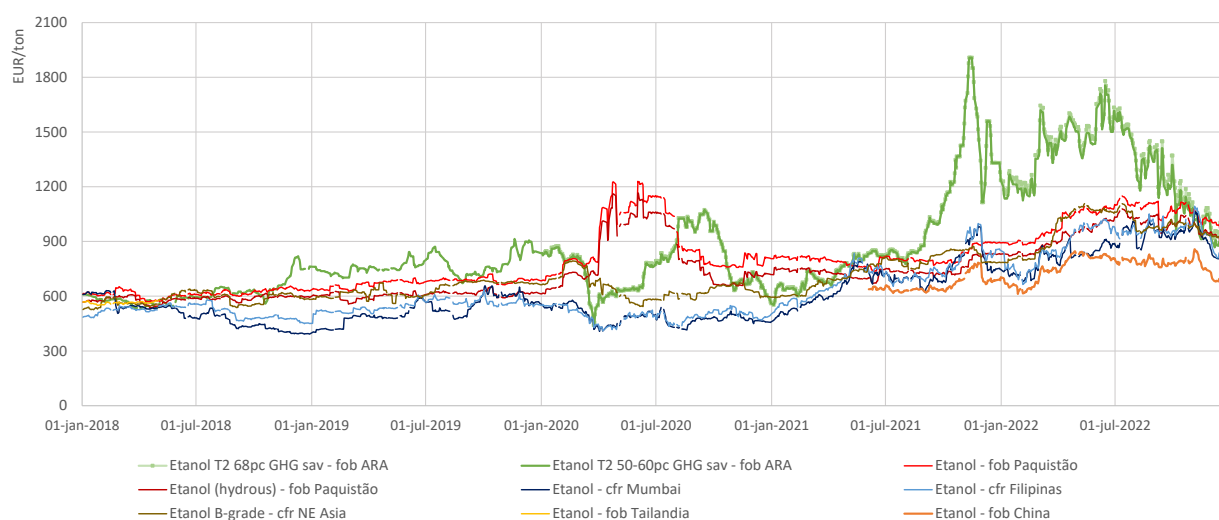
O mercado asiático, não tendo a mesma expressão do homólogo norte e sul americano, conta com a contribuição da China e da Índia, o quarto e sexto maiores produtores mundiais de bioetanol (ver Figura 1-3). Os índices publicados são:

- O *Ethanol fob Pakistan* e o *Ethanol fob Pakistan (hydrous)*, com pureza de 99,7% e 96%, respectivamente;
- O *Ethanol cfr Mumbai* (Índia), com 99% de pureza;
- O *Ethanol cfr Philippines*, com 99% de pureza;
- O *Ethanol fob Thailand*, com 99% de pureza;

- O *Ethanol fob China*, com 99% de pureza;
- *B-grade cfr northeast Asia*, com 95% de pureza, proveniente da Coreia do Sul e do Japão.

A Figura 4-67 apresenta a evolução dos índices do mercado asiático referidos anteriormente, entre 2018 e 2022, contrastando-os com as cotações europeias ('Etanol T2 50-60% GEE red, fob ARA' e 'Etanol T2 68% GEE red, fob ARA').

Figura 4-67 – Evolução das cotações do bioetanol nos mercados *spot*, entre 2018 a 2022, nos referenciais asiático e fob ARA



Fonte: Argus media

A Figura 4-67 não evidencia um acoplamento entre os mercados europeu e asiático. Os preços são muito diferenciados e as evoluções pouco alinhadas. Contudo, é possível apontar algumas considerações importantes, nomeadamente as seguintes:

- O preço no referencial europeu é tendencialmente superior ao asiático, excetuando partes do ano de 2020 e de 2021, onde o bioetanol proveniente do Paquistão registou valores anormalmente elevados por comparação a outras praças asiáticas.

Refira-se que o caso do Paquistão foi documentado de uma forma detalhada pela *Argus Media*⁷⁵, estando a escalada de preços de 2020 associada à quebra de *stocks* de melaço, o *feedstock* para a produção de bioetanol de cana-de-açúcar. Esta situação originou uma mudança no sentido de produzir safras lucrativas como o arroz, o milho e o trigo em detrimento da cana-de-açúcar, usada para produzir o melaço. A maioria dos produtores de bioetanol do Paquistão viu-se forçada a

⁷⁵ <https://www.argusmedia.com/en/news/2113845-pakistans-2h-2020-ethanol-shortfall-to-boost-rivals>

encerrar as operações durante parte considerável do ano, motivando restrições por parte da oferta que estiveram na base da alta de preços.

- Os índices *Ethanol cfr Mumbai* (Índia) e *Ethanol cfr Philippines* estão relativamente bem alinhados e apresentaram os preços mais baixos deste cabaz até meados de 2021, altura em que passaram a ser publicados os índices *Ethanol fob China*, todos com especificações idênticas (99% de pureza).
- A partir de junho de 2021 o preço mais baixo do cabaz é o *Ethanol fob China*.
- Apesar dos mercados europeu e asiático estarem pouco acoplados, os índices do mercado asiático estão razoavelmente acoplados, à exceção do Paquistão nos períodos referidos. O mercado asiático não sofreu a alta de preços do mercado europeu entre julho de 2021 e 2022, ou seja, sofreu menos a pressão inflacionista de 2022 e o conflito na Ucrânia.
- O etanol hidratado do Paquistão transaciona abaixo de etanol anidro do Paquistão, conforme seria de esperar. O *B-grade cfr northeast Asia*, com 95% de pureza, proveniente da Coreia do Sul e do Japão, transaciona tipicamente a preços superiores ao *Ethanol cfr Mumbai* (Índia) e ao *Ethanol cfr Philippines*, apesar de ser de pior qualidade.

5 CONCLUSÕES

Ao longo deste texto foram sendo abordadas as tecnologias mais consolidadas de produção de biocombustíveis, designadamente o biodiesel, os HVO/HEFA e o bioetanol, caracterizando aspetos como as matérias-primas, os processos industriais de pré-tratamento e conversão, as especificações dos produtos finais e os respetivos mercados.

Logo no capítulo 1 foi realizada uma breve introdução a esta temática, incluindo a evolução histórica e as perspetivas de curto prazo para o setor dos biocombustíveis, passando pela envolvente regulamentar e perspetivando de que forma os biocombustíveis desempenharão o seu papel na transição energética.

Importa por isso retomar este tema e perspetivar o futuro do setor dos biocombustíveis, tendo como pano de fundo no caso Europeu as orientações da RED III.

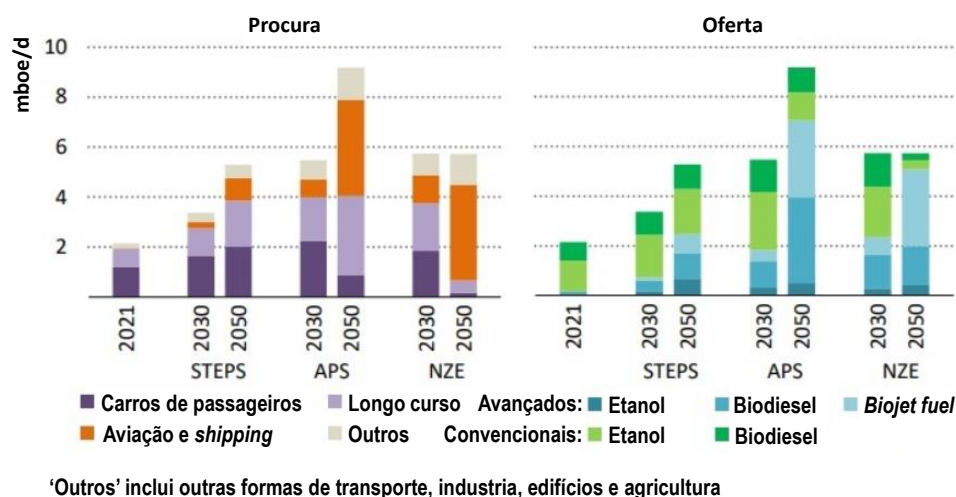
5.1 EVOLUÇÃO A LONGO PRAZO

Referiu-se no capítulo 1 alguns aspetos que importa revisitar, nomeadamente:

- Não será unicamente através dos biocombustíveis que se concretizará a transição energética do setor dos transportes. A mobilidade elétrica será, no médio/longo prazo, a opção primordial para o transporte terrestre em automóveis ligeiros e coletivos, desempenhando a ferrovia um papel essencial. Todavia, no transporte de longo curso bem como nos setores de *shipping* e aviação – cujos segmentos são reconhecidamente difíceis de descarbonizar – os biocombustíveis deverão desempenhar um papel predominante.
- Por razões de sustentabilidade, é também previsível que as matérias-primas deixem de ser as culturas energéticas que concorrem com o setor agroalimentar para passar a ser baseadas em resíduos, promovendo economias circulares e sinergias com o tratamento de resíduos urbanos e a valorização de resíduos agrícolas e florestais.
- Do ponto de vista tecnológico as tecnologias de HVO/HEFA deverão observar uma maior evolução tendo em vista outputs como o diesel verde e o *biojet fuel* (ou o SAF, *Sustainable Aviation Fuel*), a par com alguma retração na incorporação do bioetanol produzido a partir de culturas alimentares (cana-de-açúcar, milho, beterraba e cereais).

A IEA (International Energy Agency) no seu *World Energy Outlook 2022*, sustenta os aspetos identificados, sobretudo nos cenários mais ambiciosos do ponto de vista ambiental (ver Figura 5-1).

Figura 5-1 – Evolução da oferta e procura global de biocombustíveis, a médio e longo prazo, conforme os cenários do *World Energy Outlook 2022* da IEA [311]



Fonte: IEA, World Energy Outlook 2022

No ano de 2030, o *World Energy Outlook* de 2022 da IEA [311] aponta para um aumento da procura de biocombustíveis em torno dos 60%, no cenário STEPS ('*Stated Policies Scenario*'⁷⁶), e uma quase triplicação no cenário mais ambicioso APS ('*Announced Pledges Scenario*'). No longo prazo, em 2050, a procura por biocombustíveis tende a estagnar em torno do triplo do atual, exceto no cenário APS - que excede o quadruplo da procura atual.

Em todos os cenários, mas sobretudo nos mais ambiciosos – o APS e o NZE ('*Net Zero Scenario*') -, é perfeitamente notório que em 2050 a oferta privilegia os biocombustíveis avançados, produzidos a partir de resíduos, e que o segmento de aviação e *shipping* e o transporte terrestre de longo curso concentram a parte mais substancial da procura.

O *World Energy Outlook* de 2023 da IEA [6] fez uma revisão em baixa das perspetivas do ano anterior, em parte motivadas por uma menor participação da bioenergia convencional.

Em todo caso, existe algum consenso de que os biocombustíveis irão migrar para matérias-primas avançadas e ser direcionadas para o transporte aeronáutico, naval e terrestre de longo curso.

⁷⁶ Cenário (STEPS) baseia-se nas configurações políticas mais recentes, incluindo energia, clima e políticas industriais. O Cenário de '*Promessas Anunciadas*' (APS) assume que todas as metas nacionais em matéria de energia e clima definidas pelos governos sejam cumpridas na íntegra e atempadamente.

5.2 BARREIRAS À BIOENERGIA AVANÇADA

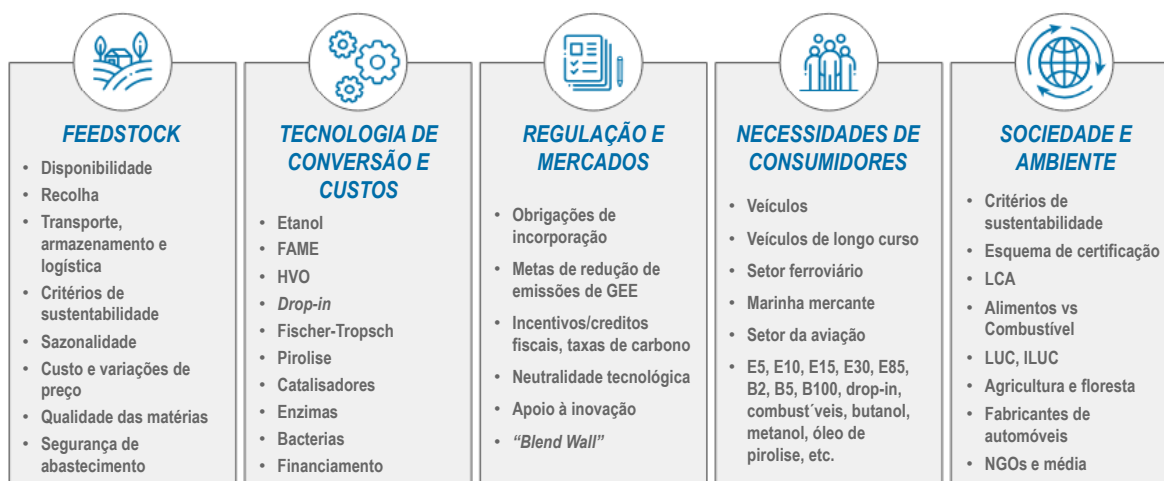
A IRENA, International Renewable Energy Agency, publicou em 2020 o relatório ‘*Advanced Biofuels, What holds them back?*’ [312], onde analisa as razões pelas quais a opção consensualizada pelos biocombustíveis avançados teima em avançar.

De entre as múltiplas razões apontadas importa sublinhar algumas: (i) a grande complexidade da cadeia de valor, com múltiplos *stakeholders* com interesses conflitantes; (ii) o sobrecusto dos biocombustíveis face aos combustíveis fósseis, num ambiente onde o custo ambiental não é devidamente internalizado e os combustíveis fósseis continuam, em determinadas geografias, a ser fortemente subsidiados; (iii) e os incentivos estão pouco presentes e as políticas regulatórias não estabilizam de forma a fomentar investimentos com períodos de retorno consideráveis.

5.2.1 COMPLEXIDADE DA CADEIA DE VALOR

O relatório ‘*Advanced Biofuels, What holds them back?*’ [312], da IRENA, dedica uma parte à análise da cadeia de valor dos biocombustíveis, de onde se retirou a Figura 5-2, que permite discutir este tema de uma forma bastante abrangente.

Figura 5-2 – Constrangimentos da cadeia de valor dos biocombustíveis [312]



O primeiro grande constrangimento do setor dos biocombustíveis são as matérias-primas que, contrariamente aos combustíveis fósseis, não beneficiam de um abastecimento estável e seguro. No caso das culturas energéticas estão sujeitas a sazonalidade, dependência de condições climáticas, variações de

qualidade, sendo, por essa razão, a produção dos biocombustíveis pautada por períodos de grande atividade intervalados por outros de maior ociosidade.

A logística de matérias-primas – recolha, transporte e armazenamento – é uma atividade muito desafiante quando comparada ao setor dos combustíveis fósseis. A gestão intensiva de recursos como a água, os fertilizantes, a mão de obra, a energia, entre outros é complexa e encontra-se sujeita a grandes variações de custo. As matérias-primas renováveis devem ser impreterivelmente certificadas e rastreadas ao longo da cadeia de valor, etc.

As tecnologias de conversão, apesar de, na sua maioria, serem processos sobejamente conhecidos, nem sempre são custo eficientes. À exceção do etanol, do FAME (ou biodiesel convencional) e dos HVO/HEFA as outras formas de conversão ainda não têm viabilidade comercial. A inovação ao nível de processos, catalisadores, enzimas, bactérias/leveduras podem tornar viáveis alguns processos e matérias-primas abrindo novas possibilidades neste setor.

Os mercados e a correspondente regulação, sobretudo numa fase inicial em que o incumbente (o combustível fóssil) tem um contexto bastante favorável, desempenham um papel fundamental. Sabendo-se, que à saída das fábricas os biocombustíveis têm um sobrecusto considerável face aos combustíveis fósseis, é essencial internalizar adequadamente o custo/benefício ambiental de cada *commodity*. A conceção e calibração de incentivos, créditos fiscais e taxas de carbono é fundamental, a par com as obrigações de incorporação de renováveis nos transportes e o estabelecimento de metas vinculativas de redução de Gases com Efeitos de Estufa (GEE). O incentivo à inovação, numa perspetiva de neutralidade tecnológica, será também crítico alavancando o investimento no setor.

As necessidades dos consumidores, nomeadamente os combustíveis para os setores dos transportes, doméstico, agrícola e industrial devem ser acauteladas, de forma a que a transição energética decorra, na medida do possível, mantendo os padrões de bem-estar atuais.

No plano social e ambiental, o setor deve fomentar todas as formas de sustentabilidade, pesar o equilíbrio entre os setores energético e agroalimentar, entre a agricultura e a floresta, protegendo os ecossistemas e a biodiversidade. Os impactos sociais e ambientais devem atender à totalidade do ciclo de vida dos investimentos (*LCA Lifecycle assessment*) e a regulação deve atender aos aspetos sociais e ambientais, de forma a criar um enquadramento harmonioso que integre todos estes aspetos.

Pelas razões apontadas o setor dos biocombustíveis e a respetiva cadeia de valor são bastante complexos, o que cria incertezas que não aceleram o investimento. A nível europeu, o principal *driver* do setor dos

biocombustíveis têm sido as obrigações de incorporação e as metas vinculativas de redução de GEE estabelecidas na legislação. O sobrecusto dos biocombustíveis é, assim, um imperativo legal.

5.2.2 MERCADO E SOBRECUSTOS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

A produção de biocombustíveis acarreta um sobrecusto face aos combustíveis fósseis, o qual internaliza a pegada carbónica da atividade de produção, mas não os benefícios ambientais que decorrem a jusante da produção. Dito de outra forma, as poupanças de GEE na etapa de produção são levadas em linha de conta na valorização dos biocombustíveis, todavia as poupanças de CO₂ decorrentes da utilização final dos combustíveis renováveis nem sempre consideradas nos impostos sobre o consumo.

Ao longo dos capítulos 2, 3 e 4 foram apresentadas caracterizações dos mercados do biodiesel convencional (ver subcapítulo 2.6), dos HVO e SAF (ver subcapítulo 3.5) e do bioetanol (ver subcapítulo 4.7). Todavia, não foram apresentadas as comparações de preço dos biocombustíveis face aos combustíveis fósseis que substituem.

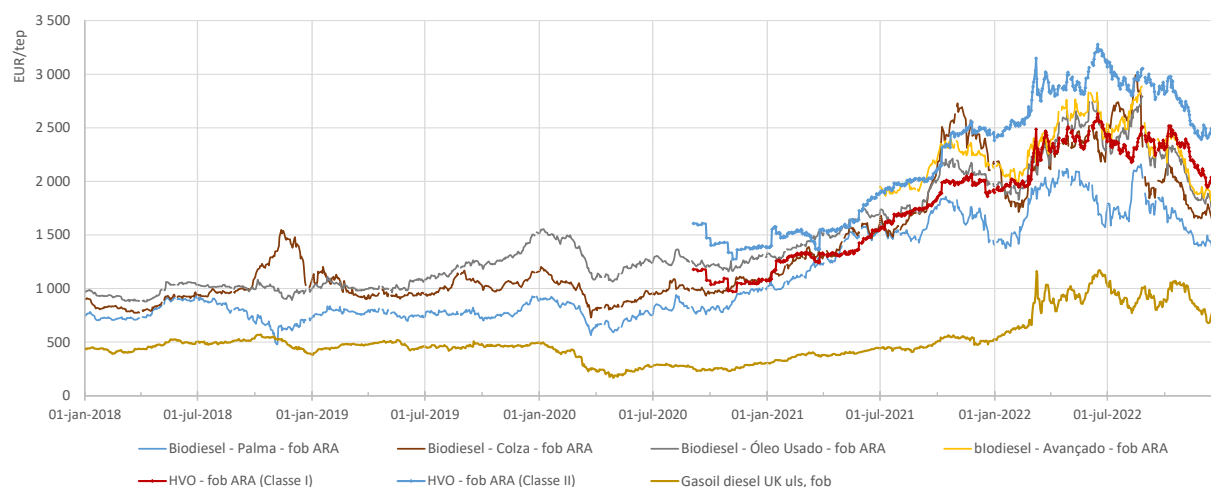
A Figura 5-3 apresenta a evolução dos preços dos principais substitutos renováveis do gasóleo – o biodiesel e os HVO - e do gasóleo simples nos mercados *spot*, entre os anos 2018 e 2022, no referencial fob ARA.

Utilizou-se para o gasóleo simples o índice *Gasoil diesel UK ultra low sulphur, free on board - London close*, publicado diariamente no *Argus European Products, Daily European product market prices, news and analysis*.

A Figura 5-4 apresenta a evolução dos preços do etanol e da gasolina IO95 simples nos mercados *spot*, entre os anos 2018 e 2022, no referencial fob ARA.

Utilizou-se para a gasolina IO95 simples o índice *Gasoline 95r 10ppm NWE, free on board, - London close*, publicado diariamente no *Argus European Products, Daily European product market prices, news and analysis*.

Figura 5-3 – Evolução das cotações dos principais substitutos renováveis do gasóleo - biodiesel e HVO - e do gasóleo simples nos mercados *spot*, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

Figura 5-4 – Evolução das cotações do etanol e da gasolina IO95 nos mercados *spot*, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

Conforme se pode observar na Figura 5-3 e na Figura 5-4, os biocombustíveis são transacionados no mercado *spot* a preços muito superiores aos combustíveis fósseis – normalmente entre o dobro ao triplo do preço –, com a particularidade de os biocombustíveis elegíveis para ‘dupla contagem’ transacionarem a preços superiores.

Os biocombustíveis estariam em *breakeven* com os combustíveis fósseis se a diferença de preços correspondesse aos benefícios ambientais da utilização de um biocombustível renovável por oposição a um combustível fóssil. Num enquadramento regulamentar que reconhecesse essa realidade, os incentivos

ao setor dos biocombustíveis, bem como as obrigações de incorporação, poderiam ser aligeiradas sem que tal colocasse em causa a sustentabilidade económica do setor.

Todavia, essa não é a realidade. O relatório *'Advanced Biofuels, What holds them back?'* [312], da IRENA, aponta a necessidade de incentivos fiscais que discriminem positivamente os biocombustíveis, para além de apontar que em muitas geografias existem incentivos económicos explícitos para os combustíveis derivados do petróleo.

Veja-se por exemplo o caso de Portugal, os biocombustíveis, à exceção dos avançados produzidos a partir das matérias-primas constantes da parte A do anexo IX da Diretiva RED III, estão sujeitos à liquidação de ISP - Imposto Sobre produtos Petrolíferos -, incluindo a parcela de Taxa de Carbono, à semelhança dos combustíveis fósseis.

Se de alguma forma se compreende os incentivos aos biocombustíveis avançados, para dessa forma se conseguirem alcançar as metas ambiciosas da RED III, designadamente a participação mínima de 5,5%, em 2030 na procura de energia final dos transportes, a não diferenciação dos biocombustíveis convencionais face aos combustíveis derivados do petróleo é uma medida questionável. Como resultado, temos observado sobrecustos que chegaram a superar os 10 cent.EUR/litro⁷⁷, que não refletem os benefícios ambientais dos biocombustíveis, dando uma imagem pouco lisonjeira ao setor.

Também a isenção de ISP aos biocombustíveis avançados, tendo os seus méritos, induz alguns resultados contraproducentes. A coexistência de um tipo de biocombustíveis incentivados no mercado nacional, em função das matérias-primas, para além do estabelecido na RED III, cria uma distorção que não favorece a produção nacional (cujo cabaz de matérias-primas promove as matérias residuais, mas da parte B do anexo IX da Diretiva RED III). Adicionalmente, tem feito crescer as importações deslocalizando a produção de biocombustíveis da sua incorporação, para além de ter criado rotas de importação de matérias-primas, também elas muito deslocalizadas da produção, como por exemplo os efluentes de óleo de palma, cujos maiores produtores são a Indonésia e Malásia.

Refira-se que a deslocalização da valorização de resíduos face às geografias onde são originados foi, por motivos ambientais, desincentivada na RED III através dos *caps* à produção de biocombustíveis a partir das matérias-primas da parte B do anexo IX da Diretiva RED III, como por exemplo os óleos alimentares usados.

⁷⁷ Valores publicados na página da ERSE relativos às edições de agosto e setembro de 2022, do 'Relatório Semanal de Supervisão dos Preços de Venda ao Público', dos combustíveis líquidos rodoviários

<https://www.erse.pt/combustiveis-e-gpl/supervisao-do-mercado/supervisao-dos-precos-de-combustiveis/>

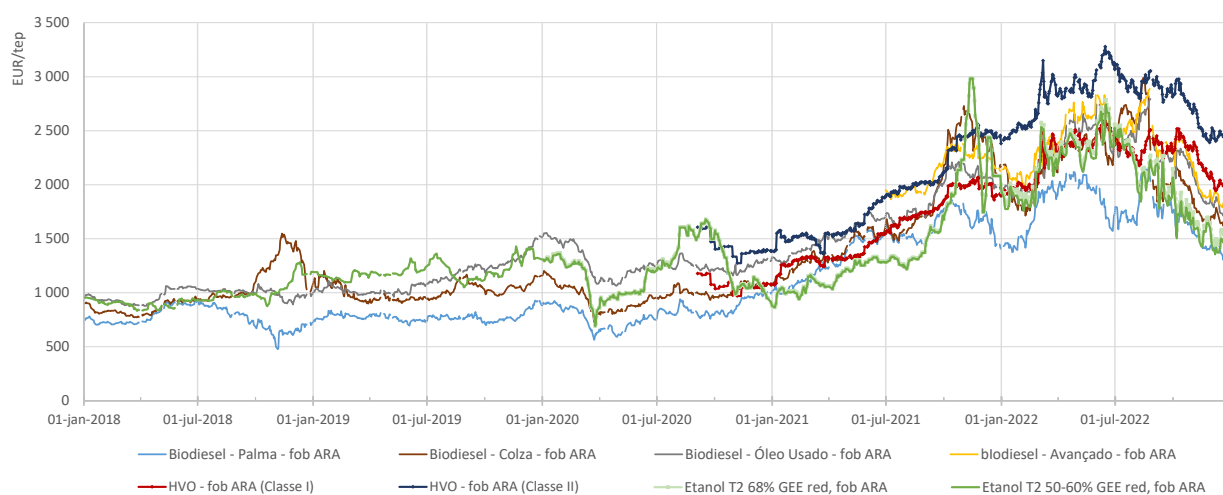
Um benefício nacional aos biocombustíveis avançados, que, na prática, é um incentivo implícito, promove fluxos comerciais e logísticos que se deveriam evitar por terem um impacto não despendendo na pegada de carbono dos biocombustíveis.

O consumidor, por sua vez, não tem uma percepção do benefício fiscal aos biocombustíveis avançados por ser aplicado muito a montante da cadeia de valor, onde o nível de concorrência é menor.

Ainda sobre o óleo de palma e sobre o efluente da moagem de óleo de palma, importa referir que se tratam de *feedstocks* muito relevantes para a produção de biocombustíveis por hidroprocessamento, onde se enquadram os SAF (*Sustainable Aviation Fuels*), cuja relevância já foi por diversas vezes enfatizada para a transição energética. Os óleos de palma, com muito má reputação na indústria dos biocombustíveis (ver subcapítulo 1.2), estão na base dos efluentes da moagem de óleo de palma, que se mantêm na parte A do anexo IX da RED III muito por força da necessidade de descarbonizar o setor aeronáutico. Este aspeto é crítico e a certificação terá que ser particularmente atenta a este tema, sob pena de se comercializar o óleo de palma sob a forma de matéria residual.

Sobre a valorização dos biocombustíveis, a Figura 5-5 apresenta a evolução das cotações dos principais biocombustíveis líquidos nos mercados *spot*, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA, notando-se um forte acoplamento de preços.

Figura 5-5 – Evolução das cotações dos principais biocombustíveis líquidos nos mercados *spot*, entre 2018 a 2022, no referencial fob ARA



Fonte: Argus media

O forte acoplamento de preços entre o biodiesel convencional e HVO já era de todo expectável, por serem ambos substitutos renováveis dos gasóleos, produzidos através das mesmas matérias-primas, e, por essa razão, concorrentes pelo mesmo mercado.

O forte acoplamento do bioetanol, substituto renovável da gasolina, face aos biocombustíveis substitutos do gasóleo já é menos previsível. Na realidade as matérias-primas e as tecnologias são diferentes, não se encontrando aparentemente uma razão para uma correlação tão forte.

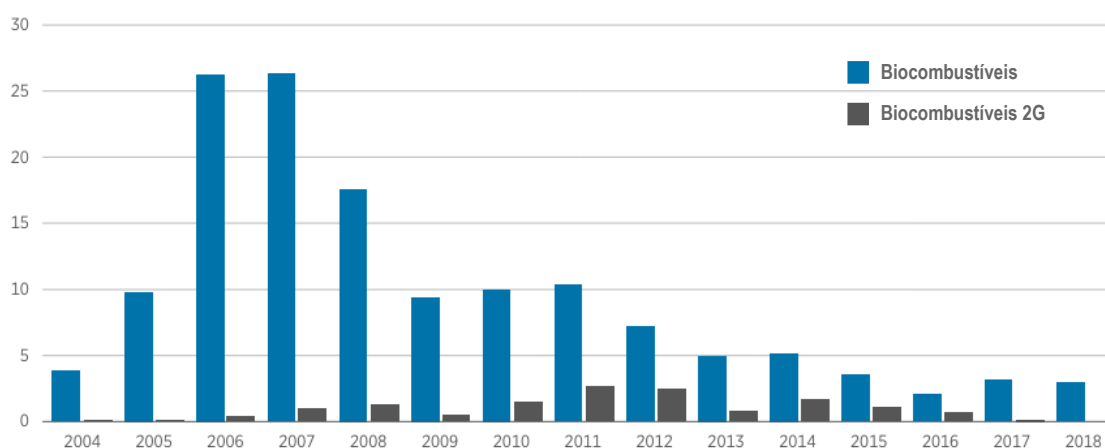
Porém, as obrigações de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis são avaliadas para a totalidade do cabaz, ou seja, as obrigações podem ser satisfeitas nos *blends* com gasolinas e gasóleos desde que a meta seja cumprida de forma agregada. Nessa medida, os incorporadores podem escolher introduzir mais bioetanol nas gasolinas, ou HVO e/ou biodiesel nos gasóleos, em função dos preços de mercado. O regime aplicável, pela forma como se encontra concebido, faz com que todos os biocombustíveis concorram para o cumprimento das obrigações de incorporação, o que promove o acoplamento de preços.

5.2.3 DESACELERAÇÃO DOS INVESTIMENTOS, NECESSIDADE DE MAIOR CLAREZA REGULAMENTAR E INCENTIVOS AO INVESTIMENTO

Conforme referido em 1.1 e reportado na edição de 2023 do *Statistical Review of World Energy* [3], publicada pelo *Energy Institute*, o consumo global de biocombustíveis nas primeiras duas décadas do século XXI cresceu de uma forma bastante acentuada – registando um aumento médio anual de 36,5% de 2000 a 2022 (ver Figura 1-2).

O relatório ‘*Advanced Biofuels, What holds them back?*’ [312], da IRENA, refere-se também a essa altura na perspetiva dos investimentos, ou seja, reporta investimentos massivos nos anos 2006, 2007 e 2008 em desenvolvimento de projetos de biocombustíveis convencionais (da primeira geração) [ver Figura 5-6]

Figura 5-6 – Investimentos anuais em biocombustíveis, em biliões (10⁹) de USD [312]



Nota: Informação sobre investimentos em biocombustíveis 2G para 2018 não disponível

Fonte: IRENA, International Renewable Energy Agency

O pico de investimentos em biocombustíveis convencionais ocorreu em 2007, notando-se, desde então, uma diminuição anual dos investimentos em projetos de 1.^a geração. Os projetos de biocombustíveis de 2.^a geração (2G) tiveram o seu pico em 2011, sem, todavia, terem tido a materialidade observada nos projetos convencionais.

Estes dados devem ser interpretados da seguinte forma: em primeiro lugar, não tem existido uma grande apetência por projetos de biocombustíveis 2G, em parte porque as tecnologias têm pouca viabilidade económica; em segundo lugar, porque investimentos de elevado risco requerem grandes motivações, seja através da perspectiva de retornos elevados ou, em alternativa, através da criação de regimes de incentivo bastante favoráveis.

Apesar das reformas legislativas terem criado um ambiente mais favorável, através de obrigações de incorporação, metas vinculativas de redução de GEE e submetas para biocombustíveis 2G, a vertente tecnológica ainda não demonstrou de forma clara a viabilidade de grandes projetos industriais em biocombustíveis avançados.

5.3 INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

O relançamento do investimento em biocombustíveis requer uma maior previsibilidade regulamentar, um maior alinhamento das principais economias em torno da transição energética e um forte apoio ao investimento em tecnologias pouco maduras.

Nesse sentido, a ETIP Bioenergy - European Technology and Innovation Platform - definiu um conjunto de eixos prioritários de desenvolvimento tecnológico no segmento dos biocombustíveis avançados, alinhados com a Diretiva RED III, designados por '*Priority Values Chains*' (PVC), que se encontram descritos na Tabela 5-1 e ilustrados na Figura 5-7.

Tabela 5-1 - Eixos prioritários de desenvolvimento tecnológico - '*Priority Values Chains*' (PVC) [313]

PVC1: Combustíveis para transportes via gaseificação (Transport fuels via gasification)

PVC2: Calor & Eletricidade via gaseificação (Power and heat via gasification)

PVC3: Combustíveis para transportes via pirolise e processos térmicos (Transport fuels via pyrolytic and thermolytic conversion)

PVC4: *Carriers* intermédios de bioenergia para Calor & Eletricidade (Intermediate bioenergy carriers for power and heat)

PVC5: Álcoois a partir de açúcares via fermentação (Alcohol fuels from cellulosic sugars)

PVC6: Conversão de açúcares e álcoois para hidrocarbonetos (Hydrocarbon fuels from sugars and alcohols)

No relatório *‘Current Status of Advanced Biofuels Demonstrations in Europe’*, publicado pela ETIP Bioenergy, é apresentada uma listagem dos projetos de demonstração enquadrados nos eixos prioritários de desenvolvimento tecnológico - *‘Priority Values Chains’* -, dando conta dos esforços que vêm sendo realizados na Europa relativamente a biocombustíveis avançados.

Assim, são apresentados projetos em curso nos eixos PVC1, PVC3, PVC5 e PVC6, para além de outros que, não estando integrados dos *‘Priority Values Chains’*, não deixam de ser inovadores, como por exemplo a biorefinaria da UPM em Lappeenranta, descrita em 3.3.2.2.

Figura 5-7 – Eixos prioritários de desenvolvimento tecnológico no segmento dos biocombustíveis avançados - *‘Priority Values Chains’* (PVC) -, conforme definidos pela ETIP Bioenergy [313]



À exceção dos projetos enquadrados no eixo PVC5, que no essencial reúne a tecnologia de bioetanol 2G - num total de 19 projetos: 8 em operação, 2 em construção e 9 planeados -, as outras iniciativas têm pouca expressão.

O eixo PVC1 relativo à produção de combustíveis para transporte via gasificação conta com apenas uma unidade de demonstração. Os eixos PVC3⁷⁸ e PVC6 contam com 4 e 2 projetos de demonstração, respetivamente. No ano de 2020 a produção agregada de todos os (15) projetos inovadores não chegava a 200 000 ton/ano.

Para finalizar, retoma-se o primeiro paragrafo desta publicação, onde se referiu que os biocombustíveis, apesar de não serem o maior *driver* para a transição energética, não deixarão de desempenhar um papel importante. Representam presentemente um grande contributo para a descarbonização do setor dos transportes, todavia, para se afirmarem como uma opção de longo prazo, os biocombustíveis terão que se tornar ainda mais competitivos. As sinergias entre a bioenergia e a valorização dos resíduos fará parte dessa equação, sendo porventura o aspeto diferenciador que estará na base dos biocombustíveis do futuro.

⁷⁸ Óleo de pirólise para biolíquidos intermédios (3) + Lenhina para biolíquidos intermédios (1)

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

- AFEX** – Ammonia Fiber Explosion (Explosão de Fibras com Amónia)
- AGL** -Ácidos Gordos Livres
- ALS** – Água Líquida Sobreaquecida
- ATR** -Algal Turf Scrubbers
- AT** -Autoridade Tributária e Aduaneira
- CE** -Comissão Europeia
- CFPP** -Cold Filter Plugging Point
- CIEC** -Código dos Impostos Especiais de Consumo
- CSL** – Corn Steep Liquor (Licor de Milho)
- CSTR** -Continuous Stirred-Tank Reactor
- DDGS** – Dried Distillers Grains with Solubles (Grãos Secos de Destilaria com Solúveis)
- ECS** -Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade
- ENSE** -Entidade Nacional para o Setor Energético
- ERSE** -Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos
- ETBE** - Éter Etil-ter-butílico
- EU** -União Europeia
- EUA** -Estados Unidos da América
- IEA** – International Energy Agency
- FAME** -Fatty Acid Methyl Esters
- FCC** – Fluid Catalytic Cracking (Craqueamento Catalítico Fluido)
- GEE** -Gases de Efeito Estufa
- HEFA** – Hydroprocessed Esters and Fatty Acids
- HVO** -Hydrotreated Vegetable Oil (Óleo Vegetal Hidrotratado)
- ILUC** -Indirect Land Use Change

ISP -Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos

LNEG -Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MIU -Moisture, Insoluble, and Unsaponifiable

OAU -Óleos Alimentares Usados

OME -Oil Methyl Esters

OMS -Organização Mundial de Saúde

PPD -Pequenos Produtores Dedicados

PRG -Produtores do Regime Geral

RED -Renewable Energy Directive

SAF – Sustainable Aviation Fuel (Combustível Sustentável para Aviação)

TEP – Tonelada Equivalente de Petróleo

UE -União Europeia

USDA -United States Department of Agriculture

VGO – Vacuum Gas Oil (Óleo de Gás a Vácuo)

LISTA DE DIPLOMAS LEGAIS

Decreto-Lei n.º 84/2022, de 9 de dezembro. Diário da República, Série I de 2022-12-09, n.º 236.

Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro. Diário da República, Série I de 2010-10-25, n.º 207.

Decreto-Lei n.º 142/2009, de 16 de junho. Diário da República, Série I de 2009-06-16, n.º 115.

Diretiva (UE) 2023/2413 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de outubro de 2023. Jornal Oficial da União Europeia, L312/2023.

Diretiva (UE) 2018/2001 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018. Jornal Oficial da União Europeia, L328, p. 82–209.

Diretiva (UE) 2015/1513 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 9 de setembro de 2015. Jornal Oficial da União Europeia, L239, p. 1–29.

Diretiva 2013/18/UE do Conselho, de 13 de maio de 2013. Jornal Oficial da União Europeia, L158, p. 230.

Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009. Jornal Oficial da União Europeia, L140, p. 16–62.

Regulamento (UE) 2021/1119, de 30 de junho de 2021. Jornal Oficial da União Europeia, L243/2021.

Regulamento (UE) 2019/1242, de 20 de junho de 2019. Jornal Oficial da União Europeia, L198/2019.

Regulamento (CE) n.º 2003/30 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de maio de 2003. Jornal Oficial da União Europeia, L123, p. 42–46.

Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro de 2009. Jornal Oficial da União Europeia, L300, p. 1–33.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Repsol, “O papel dos biocombustíveis na transição energética,” [Online]. Available: <https://www.repsol.pt/particulares/assessoramento/o-papel-dos-biocombustiveis-na-transicao-energetica/>. [Acedido em 31 Maio 2024].
- [2] IEA, International Energy Agency, “Renewables 2023, Analysis and forecasts to 2028, Transport biofuels,” [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/renewables-2023/transport-biofuels>. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [3] Energy Institute, “Statistical Review of World Energy, 2023,” [Online]. Available: <file:///D:/Users/adomingues/Downloads/Statistical%20Review%20of%20World%20Energy.pdf>. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [4] IFP energiesnouvelles, “Economic Outlook, Biofuels Dashboard 2023,” 9 Fevereiro 2024. [Online]. Available: <https://www.ifpenergiesnouvelles.com/article/biofuels-dashboard-2023>. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [5] Empresa de Pesquisa Energética, “Mapa Interativo dos Mandatos de Teor de Biocombustíveis Líquidos do Setor de Transportes no Mundo,” [Online]. Available: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/mapa-interativo-dos-mandatos-de-teor-de-biocombustiveis-liquidos-do-setor-de-transportes-no-mundo>. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [6] IEA, International Energy Agency, “World Energy Outlook, 2023,” [Online]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/86ede39e-4436-42d7-ba2a-edf61467e070/WorldEnergyOutlook2023.pdf>. [Acedido em 3 Junho 2024].
- [7] National Geographic, “Óleo de palma: é possível construir uma indústria ao mesmo tempo que se preservam as florestas?,” 21 Janeiro 2020. [Online]. Available: https://www.nationalgeographic.pt/historia/oleo-palma-e-possivel-construir-uma-industria-ao-mesmo-tempo-que-se-preservam-as-florestas_2002. [Acedido em 3 Junho 2024].
- [8] European Parliament, “Reducing the high-ILUC-risk threshold to progressively halt deforestation, starting with soy, and accelerating the phase-out trajectory,” 20 Julho 2023. [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/P-9-2023-002310_EN.html. [Acedido em 3 Junho 2024].
- [9] M. Abreu, L. Silva, B. Ribeiro, A. Ferreira, L. Alves, S. Paixão, L. Gouveia, P. Moura, F. Carvalheiro, L. Duarte, A. Fernando, A. Reis e F. Gírio, “Low Indirect Land Use Change (ILUC) Energy Crops to Bioenergy and Biofuels—A Review,” *Energies*, vol. 15, p. 4348, 2022.

-
- [10] ECA, European Court of Auditors, "The EU's support for sustainable biofuels in transport, An unclear route ahead," 2023. [Online]. Available: https://www.eca.europa.eu/ECAPublications/SR-2023-29/SR-2023-29_EN.pdf. [Acedido em 3 Junho 2024].
- [11] A. S. Elgharbawy, W. A. Sadik, O. M. Sadek e M. A. Kasaby, "A Review on Biodiesel Feedstocks and Production Technologies," *Journal of the Chilean Chemical Society*, 66, N°1, 2021.
- [12] D. Singh, D. Sharma, S. Soni, S. Sharma and D. Kumari, "Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels," *Fuel*, vol. 253, pp. 60-71, 2019.
- [13] A. Karmakar, S. Karmakar e S. Mukherjee, "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production," *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 19, pp. 7201-7210, 2010.
- [14] D. Singh, D. Sharma, S. Soni, S. Sharma, P. K. Sharma e A. Jhalani, "A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel," *Fuel*, vol. 262, p. 116553, 2020.
- [15] Wikipedia, "Wikipedia (enciclopedia livre)," [Online]. Available: https://pt.wikipedia.org/wiki/Wikip%C3%A9dia:P%C3%A1gina_principal. [Acedido em 11 Outubro 2013].
- [16] I. B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljković e Y. T. Hung, "Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 32, pp. 238-254, 2014.
- [17] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay e R. k. Malhotra, "Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia," *Fuel*, vol. 86, n° 10-11, pp. 1365-1371, 2007.
- [18] C. N. Pinto, "Influência da Qualidade da Matéria-Prima no Processo de Produção de Biodiesel da Enerfuel," Instituto Superior Técnico, Lisboa, Novembro, 2016.
- [19] M. M. K. Bhuiya, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath e A. K. Azad, "Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel - Part1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 1109-1128, 2016.
- [20] A. Dermibas, "Progress and recent trends in biodiesel fuels," *Energy conversion and management*, vol. 50, n° 1, pp. 14-34, 2009.
- [21] P. E. e. C. Europeu, "Regulamento (CE) n. 1069/2009," *Jornal Oficial da União Europeia*, 21 Outubro 2009.

-
- [22] I. -. I. S. Técnico, "Projecto FatFuel - Produção de Biodiesel a Partir de Gorduras Animais (Relatório Final)," Lisboa, 2014.
- [23] V. Marulanda, G. Anitescu e T. L. , "Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification," *Energy and Fuels*, vol. 24, nº 1, p. 253–260, 2010.
- [24] V. Marulanda, G. Anitescu e T. L. , "Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 54, nº 1, pp. 53-60, 2010.
- [25] G. Anitescu e T. Bruno, "Biodiesel Fuels from Supercritical Fluid Processing: Quality Evaluation with the Advanced Distillation Curve Method and Cetane Numbers," *Energy and Fuels*, vol. 26, nº 8, p. 5256–5264, 2012.
- [26] A. Rohman e K. Triyana, "Differentiation of lard and other animal fats based on triacylglycerols composition and principal component analysis," *International Food Research Journal*, vol. 19, nº 2, pp. 475-479, 2012.
- [27] H. Shin, S. Lee, J. Ryu e S. Bae, "Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 61, pp. 134-138, 2012.
- [28] P. Felizardo, M. J. N. Correia, I. Raposo, J. F. mendes, R. Berkemeier e J. M. Bordado, "production of biodiesel from waste frying oils," *Waste management*, vol. 26, nº 5, pp. 487-494, 2006.
- [29] S. Zhang, L. Zhang., G. Xu, F. Li e X. Li, "A review on biodiesel production from microalgae: Influencing parameters and recent advanced technologies," *Frontiers in Microbiology*, vol. 13, 29 Julho 2022.
- [30] A. Jabłonska-Trypuc, E. Wołejko, M. Ernazarovna, A. Głowacka, G. Sokołowska e U. Wydro, "Using Algae for Biofuel Production: A Review," *Energies*, vol. 16, nº 4, p. 1758, 2023.
- [31] S. Khan, R. Siddique, W. Sajjad, G. Nabi, K. Hayat, P. Duan e L. Yao, "Biodiesel Production From Algae to Overcome the Energy Crisis," *HAYATI Journal of Biosciences*, Vols. %1 de %2163-167, p. 24, 2017.
- [32] T. Mahmood, N. Hussain, A. Shahbaz, S. Mulla, H. Iqbal e M. Bilal, "Sustainable production of biofuels from the algae-derived biomass," *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 46, pp. 1077-1097, 2023.
- [33] M. Mohammadi e M. Azizollahi-Aliabadi, "Biodiesel Production from Microalgae," *Journal of Biology and Today's World*, vol. 2, nº 2, pp. 38-42, 2013.

- [34] M. S. Jafri, "Slideshare, a Scribd Company - Algal Production for biofuel," 17 Novembro 2015. [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/shoobjafri/algal-production-for-biofuel>. [Acedido em 9 Março 2024].
- [35] S. Behera, R. Singh, R. Arora, N. Kumar Sharma, M. Shukla e S. Kumar, "Scope of algae as third generation biofuels," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 2, 11 de Fevereiro 2015.
- [36] G. Vourliotakis e O. Platsakis, "Greenhouse gas intensities of transport fuels in the EU in 2020 - Monitoring under the Fuel Quality Directive," European Topic Centre on Climate change mitigation, 2022.
- [37] S. Veluru, H. T. Hamzah, T. Bai M, V. R. Poiba e H. S. Mahdi, "A Review on Biodiesel Production from Various Feedstocks by Transesterification," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2022.
- [38] G. R. Zangarini, "Linkedin," 2023 outubro 4. [Online]. Available: <https://pt.linkedin.com/pulse/neutraliza%C3%A7%C3%A3o-de-%C3%B3leos-vegetais-guilherme-rossi-zangarini>.
- [39] A. Hayyan, M. Z. Alam, M. E. Mirghani, N. A. Kabbahi, N. I. N. M. Hakimi, Y. M. Siran e S. Tahiruddin, "Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production, from laboratory to industry," *Fuel processing technology*, vol. 92, nº 5, pp. 920-924, 2011.
- [40] M. Chain, Q. Tu, M. Lu e Y. J. Yang, "Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory of industry," *Fuel processing technology*, vol. 125, pp. 106-113, 2014.
- [41] K. Kara, F. Ouanji, E. M. Lotfi, M. El Mahi, M. kacimi e M. Ziyad, "Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, nº 2, pp. 249-255, 2018.
- [42] R. N. R. Sianipar, D. Ariyani e I. Nata, "Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts," *Sustainable Environment Research*, vol. 27, nº 6, pp. 291-295, 2017.
- [43] J. M. Marchetti e A. .. Errazu, "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides," *Biomass and bioenergy*, vol. 32, nº 9, pp. 892-895, 2008.
- [44] P. Thayasuit, K. Pianthong e I. Worapun, "Acid esterification-alkaline transesterification process for methyl ester production from crude rubber seed oil," *Journal of oleo science*, vol. 61, nº 2, pp. 81-88, 2012.

- [45] S. Sadaf, J. Iqbal, I. Ullah, H. N. Bhatti, S. Nouren, J. Nisar e M. Iqbal, "biodiesel production from waste cooking oil: an efficient technique to convert waste into biodiesel," *Sustainable cities and society*, vol. 41, pp. 220-226, 2018.
- [46] E. A. B. Couto, "Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel," ISEP - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Novembro de 2016.
- [47] L. Leão, "Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Gordos," Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- [48] Thyssenkrupp, "Esterification Technology," [Online]. Available: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/thailand/en/oleo-and-specialty-chemicals/esterification>. [Acedido em 5 Junho 2024].
- [49] J. F. García Martín, J. Carrión Ruiz, M. Torres García, C. H. Feng e P. Álvarez mateos, "Esterification of free fatty acids with glycerol within the biodiesel production framework," *Processes*, vol. 7, nº 11, p. 832, 2019.
- [50] Costello, "Esterification – Biodiesel Part 3," R.C. Costello, 23 Agosto 2018. [Online]. Available: <https://rccostello.com/wordpress/biodiesel/esterification-biodiesel-part-3/>. [Acedido em 4 Outubro 2023].
- [51] M. Megawati, D. hartanto, C. R. Widyastuti, D. S. Wati e E. Nurhayati, "The kinetics of Calcium Oxide Catalyzed Esterification of Glycerol with Free Fatty Acids Using Pseudo-homogeneous model Approach," *Reaktor*, vol. 18, nº 1, pp. 1-6.
- [52] L. L. Sousa, I. L. Lucena e F. A. Fernandes, "Transesterification of castor oil: effect of the aci value and neutralization of the oil with glycerol," *fuel processing technology*, vol. 91, nº 2, pp. 194-196, 2010.
- [53] B. M. Boshle e R. Subramanian, "New approaches in deacidification of edible oils----a review," *Journal of Food Engineering*, vol. 69, nº 4, pp. 481-494, 2005.
- [54] N. Binhayeeding, S. Klomklao e K. Sangkharak, "Utilization of waste glycerol from biodiesel proces as a substrate for mono-, di-, and triaglycerol production," *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 895-900, 2017.
- [55] N. A. mostafa, A. maher e W. Abdelmoez, "Production of mono-, di-, and triglycerides form waste fatty acids through esterification with glycerol," *Advances in Bioscience and Biotechnology*, vol. 4, nº 9, pp. 900-907, 2013.

- [56] E. A. M. Andersonn, Q. Xie, H. Ma, Y. Liu, Y. Cheng e R. Ruan, "Glycerin esterification of scum derived free fatty acids for biodiesel production," *Bioresource technology*, vol. 200, pp. 153-160, 2016.
- [57] L. hermidia, A. Z. Abdullah e A. R. Mohamed, "Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst," *Chemical Engineering journal*, vol. 174, nº 2-3, pp. 668-676, 2011.
- [58] V. L. Gole e P. R. Gogate, "intensification of higher free fatty acid containing sustainable feedstock using microwave irradiation," *Fuel processing technology*, vol. 118, pp. 110-116, 2014.
- [59] G. G. kombe, A. K. Temu, H. M. Rajabu, G. D. Mrema e K. T. Lee, "low temperature glycerolysis as a high FFA pre-treatment method for biodiesel poduction," *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 2013, 2013.
- [60] R. Ferrari, A. Pighinelli e K. Park, "Biodiesel production and quality," *Biofuel's Engineering Process Technology*, vol. 1, pp. 221-240, 2011.
- [61] L. Zih-Hua, L. Pei-Hsuan, W. Haiswang e H. Yu-Tsu, "A stirring packed-bed reactor to enhance the esterification–transesterification in biodiesel production by lowering mass-transfer resistance," *Chemical engineering journal*, vol. 234, pp. 9-15, 2013.
- [62] W. Kawentar e A. Budiman, "Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil," *Energy Procedia*, vol. 32, pp. 190-199, 2013.
- [63] Z. Yaakob, M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam e K. Sopian, "Overview of the production of biodiesel from waste," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 18, pp. 184-193, 2013.
- [64] G. Huber, S. Iborra e A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering," *Chemical reviews*, vol. 106(9), pp. 4044-4098, 2006.
- [65] C. Komintarachat e S. Chuepeng, "Methanol-based transesterification optimization of waste used cooking oil over potassium hydroxide catalyst," *american Journal of Applied Sciences*, vol. 7, nº 8, pp. 1073-1078, 2010.
- [66] Z. Al-Hamamre e J. Yamin, "Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for biodiesel production," *Energy conversion and management*, vol. 79, pp. 246-254, 2014.
- [67] U. Rashid e F. Anwar, "Production of biodiesel through alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil," *Fuel*, vol. 87, nº 3, pp. 265-273, 2008.

- [68] A. B. Fadhil e L. H. Ali, "Alkaline-catalyzed transesterification of silurus triostegus Heckel fish oil: Optimization of transesterification parameters," *Renewable Energy*, vol. 60, pp. 481-488, 2013.
- [69] M. Harabi, S. neji Bouguerra, F. Marrakchi, L. P. Chrysikou, S. Bezergianni e M. Bouaziz, "Biodiesel and crude glycerol from waste frying oil: Production, characterization and evaluation of biodiesel oxidative stability with diesel blends," *Sustainability*, vol. 11, nº 7, p. 1937, 2019.
- [70] E. S. Rahadiani, Y. Yerizam e M. Martha, "Biodiesel production from waste cooking oil," *IJFAC (Indonesian Journal of fundamental and Applied Chemistry)*, vol. 3, nº 3, pp. 77-82, 2018.
- [71] G. Kafuku e M. Mbarawa, "Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization," *Fuel*, vol. 89(9), pp. 2556-2560, 2010.
- [72] I. Atadashi, M. Aroua e A. A. Aziz, "Biodiesel separation and purification: a review," *Renewable Energy*, vol. 36(2), pp. 437-443, 2011.
- [73] M. Atadashi, A. Abdul Raman, M. Aroua e N. Sulaiman, "Refining technologies for the purification of crude biodiesel," *Applied energy*, vol. 88(12), pp. 4239-4251, 2011.
- [74] C. M. M. de Araujo e C. C. d. S. e. S. E. D. F. A. de Andrade, "Biodiesel production from used cooking oil: A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 27, pp. 445-452, 2013.
- [75] D. Marinkovic, M. Stankovic, A. Velickovic, J. Avramovic, M. Miladinovic, O. Stamenkovic, V. Veljkovic e D. Jovanovic, "Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 56, pp. 1387-1408, 2016.
- [76] M. J. Goff, N. S. Bauer, S. Lopes, W. R. Sutterlin e G. J. Suppes, "Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 81(4), pp. 415-420, 2004.
- [77] B. Freedman, R. Butterfield e P. E.H., "Transesterification kinetics of soybean oil 1," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 63(10), pp. 1375-1380, 1986.
- [78] H. Bhatti, M. Hanif e M. Qasim, "Biodiesel production from waste tallow," *Fuel*, vol. 56, pp. 1387-1408, 2008.
- [79] H. Farag, A. El-Maghraby e N. Taha, "Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid," *Fuel Processing Technology*, vol. 92(3), pp. 507-510, 2011.

- [80] N. Saravanan, S. Puan, G. Nagarajan e N. Vedaraman, "An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts," *Biomass and bioenergy*, vol. 34(7), pp. 999-1005, 2010.
- [81] C. Carlucci, L. Degennaro e R. Luisi, "Titanium dioxide as a catalyst in biodiesel production," *Catalysts*, vol. 9(1), p. 75, 2019.
- [82] N. Soriano Jr, R. Venditti e D. Argyropoulos, "Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification," *Fuel*, vol. 88(3), pp. 560-565, 2009.
- [83] M. Balat e H. Balat, "Progress in Biodiesel Processing," *Applied Energy*, vol. 87, nº 6, pp. 1815-1835, 2010.
- [84] S. H. Shuit, K.-F. Yee, K. T. Lee, B. Subhash e S. H. Tan, "Evolution towards the utilisation of functionalised carbon nanotubes as a new generation catalyst support in biodiesel production: An overview," *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 3(24), p. 9070-9094, 2013.
- [85] A. Ferreira, A. Cardoso e M. da Silva, "Tin-catalyzed esterification and transesterification reactions: a review," *ISRN Renewable Energy*, 2012.
- [86] M. Math, S. Kumar e S. Chetty, "Technologies for biodiesel production from used cooking oil—A review," *Energy for sustainable development*, vol. 14(4), pp. 339-345, 2010.
- [87] A. Singh e S. Fernando, "Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts," *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process*, vol. 30(12), pp. 1716-1720, 2007.
- [88] J. Encinar, A. Pardal e N. Sánchez, "An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel," *Fuel*, vol. 166, pp. 51-58, 2016.
- [89] M. Zabeti, W. Daud e M. Aroua, "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review," *Fuel Processing Technology*, vol. 90(6), pp. 770-777, 2009.
- [90] F. Guo, Z.-G. Peng, J.-Y. Dai e Z.-L. Xiu, "Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production," *Fuel Processing Technology*, vol. 91(3), pp. 322-328, 2010.
- [91] C. Ngamcharussrivichai, P. Nunthasanti, S. Tanachai e K. Bunyakiat, "Biodiesel production through transesterification over natural calciums," *Fuel Processing Technology*, vol. 91(11), pp. 1409-1415, 2010.

-
- [92] M. Granados, D. Alonso, F. Galisteo, J. Santamaría, Z. Poves, M.D., R. Mariscal, R. Moreno-Tost e J. Fierro, "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. %1 de %273(3-4), pp. 317-326, 2007.
- [93] W. Xie e T. Wang, "Biodiesel production from soybean oil transesterification using tin oxide-supported WO₃ catalysts," *Fuel processing technology*, vol. 109, pp. 150-155, 2013.
- [94] J. Solis, L. Alejo e Y. Kiros, "Tin (IV) Oxide as solid catalyst for heterogeneous transesterification on non-edible oils," em *International Conference on Environment 2015*, Stockholm, Sweden, 2015.
- [95] R. Kotrba, "After More Than 15 Years, BDI's RepCat Technology Comes of Age," *Biobased Diesel*, pp. 52-53, 14 06 2023.
- [96] M. Baumgartner, "The RepCat process: From the Worst Feedstock to the Best Biodiesel," *Biobased Diesel*, pp. 36-38, Verão, 2021.
- [97] EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ), "Evaluation of the application for new alternative biodiesel production process for rendered fat including Category 1 animal by-products (BDI-RepCat®process, AT)," *EFSA Journal*, 10 03 2021.
- [98] P. Thaiyasuit, K. Pianthong e I. Worapun, "Acid esterification-alkaline transesterification process for methyl ester production from crude rubber seed oil," *Journal of oleo science*, vol. 61(2), pp. 81-88, 2012.
- [99] J. L. Solis, L. Alejo e Y. Kiros, "Tin (IV) oxide as solid catalyst for heterogeneous transesterification of non-edible oils," em *International Conference on Environment 2015*, Stockholm, Sweden, 2015.
- [100] A. Demirbas, "Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification," *Energy conversion and management*, vol. 50(4), pp. 923-927, 2009.
- [101] D. Kusdiana e S. Saka, "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80(5), pp. 693-698, 2001.
- [102] A. Acquaye, T. Sherwen, A. Genovese e J. Kuylensstierna, "Biofuels and their potential to aid the UK towards achieving emissions reduction policy targets," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 16(7), pp. 5414-5422, 2012.
- [103] S. Karki, N. Sanjel, J. Poudel, J. Choi e S. Cheon Oh, "Supercritical Transesterification of Waste Vegetable Oil: Characteristic Comparison of Ethanol and Methanol as Solvents," *Applied Sciences*, vol. 7(6), p. 632, 2017.

- [104] O. Farobie e Y. Matsumura, "Biodiesel production in supercritical methanol using a novel spiral reactor," *Procedia environmental sciences*, vol. 28, pp. 204-213, 2015.
- [105] J.-Z. Yin, M. Xiao e J.-B. Song, "Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent," *Energy Conversion and Management*, vol. 49(5), pp. 908-912, 2008.
- [106] C.-Y. Wei, T.-C. Huang e H.-H. Chen, "Biodiesel production using supercritical methanol with carbon dioxide and acetic acid," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2013.
- [107] S. Ngamprasertsith e R. Sawangkeaw, "Transesterification in Supercritical Conditions," *Biodiesel - Qual. Emiss. By-Products*, p. 247-268, 2011.
- [108] H. Imahara, E. Minami e S. S. S. Hari, "Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 87(1), pp. 1-6, 2008.
- [109] F. Murphy, R. Deverell, G. Devlin e K. McDonnell, "Potential to increase indigenous biodiesel production to help meet 2020 targets—An EU perspective with a focus on Ireland," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 35, pp. 154-170, 2014.
- [110] A. Bajaj, P. Bhalothia, P. Jha e R. Mehrotra, "Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 62(1), pp. 9-14, 2010.
- [111] U. National Biodiesel Board, "Bioenergy, Biomass to Biofuels," *Bioenergy, Elsevier Inc.*, pp. 37-40, 2015.
- [112] I. Barabás e I. A. Todorut, "Biodiesel Quality, Standards and Properties," *Biodiesel-Quality, Emissions and By-Products*, pp. 3-28, 2011.
- [113] J. M. Rodriguez, "Effects of Raw Materials and Production Practices on Biodiesel Quality and Performance," *Biodiesel-Quality, Emissions and By-Products*, p. 63, 2011.
- [114] M. M. K. bhuya, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Aswath, A. K. Azad e M. A. Hazrat, "Prospects of 2nd generation Biodiesel as a Sustainable Fuel- Part2: Properties, Perfomance and Emission Characteristics," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 1129-1146, 2016.
- [115] L. C. M. d. Silva, "Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade - Trabalho de projeto apresentado à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Energias Renováveis e Eficiência Ene," Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2014.

- [116] ERSE, Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos, “Análise do Mercado de Biocombustíveis 2018-2020,” Lisboa, 2021.
- [117] Alfa Laval, “HVO pretreatment systems,” [Online]. Available: <https://www.alfalaval.com/products/process-solutions/edible-oil-solutions/pretreatment-systems-for-biofuels/hvo-pretreatment-systems/>. [Acedido em 22 Março 2024].
- [118] S. Verdier, O. Alkilde, J. Gabrielsen e M. Grubb, “Hydroprocessing of renewable feedstocks - challenges and solutions,” Haldor Topsoe, Copenhagen, Dinamarca, 2019.
- [119] P. Arora, H. Abdolahi, Y. Cheah, M. Salam, E. Grennfelt, H. Radberg, D. Creaser e L. Olsson, “The role of catalyst poisons during hydrodeoxygenation of renewable oils,” *Catalysis Today*, vol. 367, nº 1, pp. 28-42, 2021.
- [120] V. Gibon, W. De Greyt, J. De Kock e M. Kellens, “Requirements and Solutions for the pré-treatment of HVO feedstocks,” Desmet, 2021.
- [121] G. Zangarini, “Degomagem de Óleo Vegetal,” LinkedIn, 17 Novembro 2020. [Online]. Available: <https://www.linkedin.com/pulse/degomagem-de-%25C3%25B3leo-vegetal-guilherme-rossi-zangarini/?trackingId=IHgq8o9TS%2FCR04Cl%2B7284g%3D%3D>. [Acedido em 23 Março 2024].
- [122] G. Zangarini, “Branqueamento de Óleos Vegetais,” LinkedIn, 11 Janeiro 2021. [Online]. Available: <https://www.linkedin.com/pulse/branqueamento-de-%25C3%25B3leos-vegetais-guilherme-rossi-zangarini/?trackingId=IHgq8o9TS%2FCR04Cl%2B7284g%3D%3D>. [Acedido em 25 Março 2024].
- [123] A. Logan, “Introduction to HVO pre-treatment - Alfa Laval,” 17 Março 2021. [Online]. Available: https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/industries/food-dairy-and-beverage/webinars/hvo-webinar-presentation/alfa-laval_hvo-pre-treatment-webinar_final-003.pdf. [Acedido em 25 Março 2024].
- [124] Alfa Laval, “Sistemas de branqueamento,” [Online]. Available: <https://www.alfalaval.com.br/produtos/solucoes-para-processos/solucoes-para-oleos-vegetais/sistemas-para-refino-de-oleos-comestiveis/sistemas-de-branqueamento/>. [Acedido em 25 Março 2024].
- [125] A. de Lima Arruda, “Separação de Ácidos Graxos Livres e Triacilgliceróis - Dissertação de Mestrado,” Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife - PE, 2016.
- [126] E. Moretto e R. Fett, Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de, São Paulo: Varela Editora, 1998.

- [127] R. H. Perry e D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed., McGraw-Hill: New York, 1999.
- [128] F. Shahidi, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Ed. 6, New Jersey: Wiley Interscience, 2005.
- [129] B. Veriansyah, J. Han, S. Kim, ...-A. Hong, Y. Kim, J. Lim, S. Y.-W., S.-G. Oh e J. Kim, "Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts," *Fuel*, vol. 94, p. 578–585, 2011.
- [130] R. Sotelo-Boyás, F. Trejo-Zárraga e F. Hernández-Loyo, Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, in *Hydrogenation*, IntechOpen Book Series, 2012.
- [131] J. Ancheyta, F. Trejo e M. Rana, *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*, New York: CRC Press, 2009.
- [132] S. Lestari, P. Maki-Arvela, H. Bernas, O. Simakova, R. Sjöholm, J. Beltramini, G. Lu, J. Myllyoja e I. M. D. Simakova, "Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst," *Energy & Fuels*, vol. 23, nº 8, p. 3842–3845, 2009.
- [133] S. Kovács, T. Kasza, A. Thernesz, I. Horváth e J. Hancsók, "Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst," *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 de %2176-177, pp. 237-243, 2011.
- [134] R. Sotelo-Boyás, Y. Liu e T. Minowa, "Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zelite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts," *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 50, pp. 2791-2799, 2011.
- [135] M. Ali, B. El Ali e J. Speight, *Handbook of Industrial Chemistry*, McGraw-Hill, 2005.
- [136] S. Bezergianni, A. Kalogianni e I. Vasalos, "Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production," *Bioresource Technology*, vol. 100, nº 12, pp. 3036-3042, 2009.
- [137] E. Baker e D. Elliot, "Method for Upgrading Oils Containing Hydrocarbon Compounds to Highly Aromatic Gasoline." . Estados Unidos Patente US 5180868; A, 19 Janeiro 1993.
- [138] J. Hancsók, M. Krár, S. Magyar, L. Boda, A. Holló e D. Kalló, "Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/ Al₂O₃," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 101, nº 1-2, pp. 148-152, 2007.

- [139] Y. Liu, R. Sotelo-Boyás, K. Murata, T. Minowa e K. Sakanishi, "Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce Bio-hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni-Mo and Solid Acids," *Energy & Fuels*, vol. 25, nº 10, p. 4675–4685, 2011.
- [140] J. Mikulec, J. Cvengros, L. Joríková, M. Banic e A. Kleinová, "Second generation diesel fuel from renewable sources," *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, nº 9, pp. 917-926, 2010.
- [141] J. Hancsók, T. Kasza, S. Kovács, P. Solymosi e A. Holló, "Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides," *Journal of Cleaner Production*, vol. 34, pp. 76-81, 2012.
- [142] M. Krár, S. Kovács, D. Kalló e J. Hancsók, "Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst," *Bioresource Technology*, vol. 101, nº 23, pp. 9287-9293, 2010.
- [143] K. Murata, Y. Liu, M. Inaba e I. Takahara, "Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt-Re/H-ZSM-5 Catalyst," *Energy and Fuels*, vol. 24, nº 4, p. 2404–2409, 2010.
- [144] W. Charusiri, W. Yongchareon e T. Vitidsant, "Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, p. 349–355, 2006.
- [145] O. Sang, F. Twaiq, R. Zakaria, A. Mohamed e BhatiaS., "Biofuel Production from Catalytic Cracking of Palm Oil," *Energy Sources*, vol. 25, pp. 859-869, 2003.
- [146] A. Barrón, J. Melo-Banda, J. Dominguez, E. Hernández, R. Silva, A. I. Reyes e M. Meraz, "Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni-Mo, Ni-W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15," *Catalysis Today*, vol. 166, nº 1, pp. 102-110, 2011.
- [147] M. Nasikin, B. Susanto, M. Hirsaman e A. Wijanarko, "Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over Nimo/zeolite Catalyst," *World Applied Sciences Journal*, pp. 74-79, 2009.
- [148] O. Kikhtyanin, A. Rubanov, A. Ayupov e G. Echevsky, "Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst," *Fuel*, vol. 89, nº 10, pp. 3085-3092, 2010.
- [149] K. O.V., A. Toktarev e G. Echevsky, Hydrotreatment of Diesel Feedstock over Pt-SAPO-31 Catalyst: from Lab to Pilot Scale. In: Gedeon A, Massiani P, Babonneau F, editors. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, The Netherlands: Elsevier, 2008.
- [150] T. Morgan, E. Santillan-Jimenez, A. Harman-Ware, Y. Ji, D. Grubb e M. Crocker, "Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 189–190, p. 346–355, 2012.

- [151] P. Simáček, D. Kubická, I. Kubicková, F. Homola, M. Pospíšil e J. Chudoba, “Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil,” *Fuel*, vol. 90, nº 7, pp. 2473-2479, 2011.
- [152] O. Kikhtyanin, A. Rubanov, A. Ayupov e G. Echevsky, “Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst,” *Fuel*, vol. 89, nº 10, pp. 3085-3092, 2010.
- [153] Y. Liu, R. Sotelo-Boyás, K. Murata, T. Minowa e K. Sakanishi, “Production of Bio-Hydrogenated Diesel by Hydrotreatment of High-Acid-Value Waste Cooking Oil over Ruthenium Catalyst Supported on Al-Polyoxocation-Pillared Montmorillonite,” *Catalysts*, vol. 2, nº 1, pp. 171-190, 2012.
- [154] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, A. Kalogianni e P. Pilavachi, “Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Part I: Effect of Temperature on Product Yields and Heteroatom Removal,” *Bioresourse Technology*, vol. 101, pp. 6651-6656, 2010.
- [155] L. Leboutelier, “European Refiners: Towards Renewable Fuels?,” Euro Petroleum Consultants, [Online]. Available: <https://europetro.com/media/2021/european-refiners-towards-renewable-fuels>. [Acedido em 2024 Abril 2].
- [156] Bioenergy International, “Total selects Honeywell UOP Ecofining for Grandpuits biorefinery project,” Bioenergy International, 14 Novembro 2020. [Online]. Available: <https://bioenergyinternational.com/total-selects-honeywell-uop-ecofining-for-grandpuits-zero-crude-project/>. [Acedido em 2 Abril 2024].
- [157] Bioenergy International, “St1 invests EUR 200m in new biorefinery for renewable diesel and jet fuel,” Bioenergy International, 18 Setembro 2019. [Online]. Available: <https://bioenergyinternational.com/st1-to-invest-eur-200-million-in-new-biorefinery-to-produce-renewable-diesel-and-jet-fuel/>. [Acedido em 2 Abril 2024].
- [158] ENI, “Eni moves ahead with conversion of the Livorno refinery into a bio-refinery,” Refining and bio-refining, 29 Janeiro 2024. [Online]. Available: <https://www.eni.com/en-IT/media/press-release/2024/01/eni-moves-ahead-with-conversion-of-the-livorno-refinery-into-a-bio-refinery.html>. [Acedido em 2 Abril 2024].
- [159] S. Gislam, “Eni biomass treatment unit begins production in Gela, Italy,” Industry Europe, 23 Março 2021. [Online]. Available: <https://industryeurope.com/sectors/chemicals-biochemicals/eni-biomass-treatment-unit-begins-production-in-gela-italy/>. [Acedido em 2 Abril 2024].
- [160] ENI, “Ecofining™, a proprietary biofuel technology,” 10 Julho 2023. [Online]. Available: <https://www.eni.com/en-IT/actions/energy-transition-technologies/biofuels/biomass-ecofining.html>. [Acedido em 2 Abril 2024].

- [161] T. Kalnes, T. Marker e T. Shonnard, "Green Diesel: A Second Generation Biofuel," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, nº A48, 2007.
- [162] A. Ray e A. Anumakonda, Production of Green Liquid Hydrocarbon Fuels; in Biofuels, Alternative Feedstocks and Conversion Processes, Academic Press, 2011.
- [163] F. Long, W. Liu, X. Jiang, Z. Q., X. Cao, J. Jiang e J. Xu, "State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 148, nº 12, p. 111269, 2021.
- [164] L. Zanibelli e E. R&M-R&D, "Biofuels for transportation in an oil refiner's perspective; National Workshop on Biofuels; S. Donato," 1 10 2010. [Online]. Available: <https://slideplayer.com/slide/10195872/>. [Acedido em 20 Março 2024].
- [165] T. Kalnes, K. Koers, T. Marker e D. Shonnard, "A Technoeconomic and Environmental Life Cycle Comparison of Green Diesel to Biodiesel and Syndiesel," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 28, nº 1, pp. 111-120, 2009.
- [166] Neste, "Singapore refinery," [Online]. Available: <https://www.neste.com/about-neste/how-we-operate/production/singapore-refinery>. [Acedido em 2024 Março 25].
- [167] Storage Terminals Magazine, "Neste Rotterdam Refinery Project enables production of Sustainable Aviation Fuel (SAF)," 15 Dezembro 2022. [Online]. Available: <https://storageterminalsmag.com/neste-rotterdam-refinery-project-enables-production-of-sustainable-aviation-fuel-saf/>. [Acedido em 2 Março 2024].
- [168] Neste Co., Neste Renewable Diesel Handbook, Espoo - Finland, 2016.
- [169] M. Caetano, "Tall Oil," [Online]. Available: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/plastificantes/plastificantes-de-origem-natural-2/plastificantes-de-origem-vegetal-2/tall-oil/>. [Acedido em 23 Fevereiro 2024].
- [170] Wikipedia, "UPM (company)," 7 Março 2024. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/UPM_\(company\)](https://en.wikipedia.org/wiki/UPM_(company)). [Acedido em 10 Janeiro 2024].
- [171] S. Ravn e Topsoe, "Preem selects Hydroflex for Renewable Fuels Plant with potential to save 2.5 million tons CO₂," 12 Março 2020. [Online]. Available: <https://www.topsoe.com/blog/preem-selects-hydroflex-for-renewable-fuels-plant-with-potential-to-save-2.5-million-tons-co2>. [Acedido em 4 Abril 2024].

- [172] Bioenergy International, “UPM’s Lappeenranta biorefinery celebrates 5-year operational milestone,” 14 Janeiro 2020. [Online]. Available: <https://bioenergyinternational.com/upms-lappeenranta-biorefinery-celebrates-5-year-operational-milestone/>. [Acedido em 3 Abril 2024].
- [173] Topsoe, “Catalytic dewaxing,” [Online]. Available: <https://renewables.topsoe.com/articles/dewaxing-from-limitation-to-opportunity>. [Acedido em 26 Março 2024].
- [174] Tapsoe, “Now you can... become self-sufficient with a circular system replacing external fossil feed. H2bridge™ – Bridge the gap,” [Online]. Available: <https://renewables.topsoe.com/h2bridge>. [Acedido em 23 Março 2024].
- [175] Topsoe, “HydroTech™ hydrotreating,” [Online]. Available: <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/hydrotechtm-hydrotreating>. [Acedido em 28 Março 2024].
- [176] Axens, “Renewable Fuels & bio-based Chemicals,” [Online]. Available: <https://www.axens.net/markets/renewable-fuels-bio-based-chemicals>. [Acedido em 17 Março 2024].
- [177] Total, “The La Mède Complex: A Facility for the Energies of Tomorrow,” [Online]. Available: <https://totalenergies.com/energy-expertise/projects/bioenergies/la-mede-a-forward-looking-facility>. [Acedido em 23 Fevereiro 2024].
- [178] Bioenergy International, “Repsol selects Axens Vegan tech for Cartagena biorefinery project,” 12 Novembro 2020. [Online]. Available: <https://bioenergyinternational.com/repsol-selects-axens-vegan-tech-for-cartagena-biorefinery-project/>. [Acedido em 23 Fevereiro 2024].
- [179] Axens, “Axens has signed an agreement with PKN ORLEN for Vegan® Technology License and Process Book Supply,” 18 Dezembro 2019. [Online]. Available: <https://www.axens.net/resources-events/news/pr-axens-has-signed-agreement-pkn-orlen-veganr-technology-license-and-process>. [Acedido em 22 Fevereiro 2024].
- [180] Total, “Renewable Diesel and Jet,” [Online]. Available: <https://www.axens.net/markets/renewable-fuels-bio-based-chemicals/renewable-diesel-and-jet>. [Acedido em 22 Fevereiro 2024].
- [181] Axens, “Producing Renewable Liquid Products from different Lipid Feedstocks through a revamp”.
- [182] Biodiesel Magazine, “REG to Buy Tyson's Half Of Dynamic Fuels Renewable Diesel Plant,” 21 Maio 2014. [Online]. Available: <https://biodieselmagazine.com/articles/reg-to-buy-tysons-half-of-dynamic-fuels-renewable-diesel-plant-84700>. [Acedido em 26 Março 2024].

- [183] Biobased Diesel Daily, “Diamond Green Diesel expansion complete, in start-up phase,” 21 Outubro 2021. [Online]. Available: <https://www.biobased-diesel.com/post/diamond-green-diesel-expansion-complete-in-start-up-phase>. [Acedido em 22 Março 2024].
- [184] “Diamond Green Diesel teams up with Howard Energy Partners for Port Arthur expansion,” 14 Maio 2021. [Online]. Available: <https://storageterminalsmag.com/diamond-green-diesel-teams-up-with-howard-energy-partners-for-port-arthur-expansion/>. [Acedido em 23 Março 2024].
- [185] Oil & Gas Journal, “Valero’s renewable diesel JV lets contract for Norco plant,” 2 Novembro 2020. [Online]. Available: <https://www.ogj.com/refining-processing/refining/article/14186597/valeros-renewable-diesel-jv-lets-contract-for-norco-plant>. [Acedido em 22 Março 2024].
- [186] ExxonMobil, “EMRD™ renewable diesel process technology,” [Online]. Available: https://www.exxonmobilchemical.com/en/catalysts-and-technology-licensing/emrd?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=cl_emrd_none&ds_k=hydrotreated+vegetable+oil&gclid=aw.ds&ppc_keyword=hydrotreated%20vegetable%20oil&gad_source=1&gclid=EAlaIqobCh. [Acedido em 28 Março 2024].
- [187] ExxonMobil, “ExxonMobil moves forward with largest renewable diesel facility in Canada,” 26 Março 2024. [Online]. Available: <https://corporate.exxonmobil.com/news/news-releases/2023/0126-exxonmobil-moves-forward-with-largest-renewable-diesel-facility-in-canada>. [Acedido em 26 Janeiro 2023].
- [188] IFP Training, *Initial Crude Oil Fractionating Units: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [189] IFP Training, *Initial Fractionation and Properties of Crude Oils: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [190] IFP Training, *Improving straight-run naphtha octane number: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [191] Honeywell UOP, “Refining Catalyst, Isomerization Catalysts,” UOP LLC, A Honeywell Company, [Online]. Available: <https://uop.honeywell.com/en/products-and-services/catalysts/refining-catalyst/isomerization>. [Acedido em 8 Janeiro 2024].
- [192] Honeywell, UOP, “CCR Platforming™ Process, for Motor Fuel Production,” Setembro 2016. [Online]. Available: <https://uop.honeywell.com/content/dam/uop/en-us/documents/product-services/catalysts/refining/reforming/uop-ccr-platforming-motor-fuel-datasheet.pdf>. [Acedido em 8 Janeiro 2024].

- [193] IFP Training, *Isomerization Highlights: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, 2024, Paris.
- [194] IFP Training, *Catalytic Reforming Highlights: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [195] UOP Honeywell, "Refining Catalyst, Merox™ Treating Catalysts," [Online]. Available: <https://uop.honeywell.com/en/products-and-services/catalysts/refining-catalyst/merox-treating>. [Acedido em 4 Janeiro 2024].
- [196] IFP Training, *Hydrotreatments: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [197] IFP Training, *Hydrotreatment Highlights: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [198] IFP Training, *Overview of conversion processes for heavy cuts: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [199] IFP Training, *Hydrocracking highlights: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [200] IFP Training, *Fluid Catalytic Cracking (FCC): from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [201] IFP Training, *Visbreaker highlights: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [202] IFP Training, *Delayed Coker highlights: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [203] IFP Training, *Overall Refining Scheme: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [204] B. Donnis, R. Gottschalck, E. Blom e K. Knudsen, "Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes," *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp. 229-240, 2009.
- [205] C. Templis, A. Vonortas, I. Sebos e N. Papayannakos, "Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, pp. 324-329, 2011.

- [206] C. Tóth, P. Baladincz, S. Kovács e J. Hancsók, "Producing Clean Diesel Fuel by Co-hydrogenation of Vegetable Oil with Gas Oil," *Clean technol. environ. policy*, vol. 13, pp. 581-585, 2011.
- [207] T. Sankaranarayanan, M. Banu, A. Pandurangan e S. Sivasanker, "Hydroprocessing of Sunflower Oil-Gas oil Blends Over Sulfided Ni-Mo-Al-Zeolite Beta Composites," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 10717-10723, 2011.
- [208] R. Tiwari, B. Rana, R. Kumar, D. Verma, R. Kumar, R. Joshi, M. Garg e A. Sinha, "Hydrotreating and Hydrocracking Catalysts for Processing of Waste Soya-Oil and Refinery-Oil Mixtures.," *Catalysis Communications*, vol. 12, pp. 559-562, 2011.
- [209] P. Simacek e D. Kubicka, "Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel," *Fuel*, vol. 89, pp. 1508-1513, 2010.
- [210] A. Lappas, S. Bezergianni e I. Vasalos, "Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes," *Catalysis Today*, vol. 145, pp. 55-62, 2009.
- [211] S. Bezergianni, A. Kalogianni e I. Vasalos, "Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3036-3042, 2009.
- [212] G. Huber, P. O'Connor e A. Corma, "Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures," *Applied Catalysis A: General*, vol. 329, pp. 120-129, 2007.
- [213] A. Madsen, E. Ahmed, C. Christensen, R. Fehrmann e A. Riisager, "Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst," *Fuel*, vol. 90, pp. 3433-3438, 2011.
- [214] IFP Training, *Biorefineries and co-processing: from Refining Processes and Petroleum Products training course*, Paris, 2024.
- [215] BiodieselBR, "H-BIO: Petrobras' new diesel," 20 Maio 2006. [Online]. Available: https://www-biodieselbr-com.translate.google/destaques/2006/h-bio-novo-diesel-petrobras?_x_tr_sl=pt&_x_tr_tl=en&_x_tr_hl=en. [Acedido em Abril 10 2024].
- [216] Crown Oil, Fuel and Lubricants, "Clean our air with with Crown HVO, one of the world's purest and greenest fuels".
- [217] Greenenergy, "HVO (Renewable Diesel)," [Online]. Available: https://www.greenenergy.com/userfiles/media/greenenergy/2022-07-01_technicaldatasheet_hvo_renewable_diesel_1.pdf. [Acedido em 15 Abril 2024].

- [218] WP Group, “HVO Technical data sheet,” [Online]. Available: <https://www.thewp-group.co.uk/wp-content/uploads/2021/07/HVO-Technical-data-sheet.pdf>. [Acedido em 15 Abril 2024].
- [219] M. Yaverino-Gutiérrez, A.-H. Wong, L. Ibarra-Muñoz, A. Chávez, J. Sosa-Martínez, A. Tagle-Pedroza, J. Hernández-Beltrán, S. Sánchez-Muñoz, J. dos Santos, S. da Silva e N. Balagurusamy, “Perspectives and Progress in Bioethanol Processing and Social Economic Impacts,” *Sustainability*, vol. 16, nº 608, 2024.
- [220] Wikipedia, “Carboidrato,” 25 dezembro 2023. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Carboidrato>. [Acedido em 23 Janeiro 2024].
- [221] Universidade de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, “Produção de Bioetanol,” [Online]. Available: <https://fenix.isa.ulisboa.pt/courses/brpconv-283463546570902/bioetanol>. [Acedido em 28 Abril 2024].
- [222] P. Moreira, “Hidrólise química e enzimática da sacarose: Efeito da enzima invertase na energia de ativação e na velocidade da reação química - Relatório de Estágio para obtenção do Grau de Mestre em Ensino de Física e Química no 3º Ciclo do Ensino Básico e Secundário,” Universidade da Beira Interior, junho de 2020.
- [223] C. Manochio, “Produção de Bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos,” Universidade Federal de Alfenas, Campus Poços de Caldas, Poços de Caldas, Minas Gerais, 2014.
- [224] Wikipedia, “Amido,” 7 Novembro 2023. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Amido>. [Acedido em 12 Janeiro 2024].
- [225] Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, “Bioetanol, Mestrado em Bioenergia,” Maio 2018. [Online]. Available: https://palotina.ufpr.br/bioenergia/wp-content/uploads/sites/5/2018/05/Joel_Teleken_Bioetanol_BIOENERGIA_BIOETANOL_2018.pdf. [Acedido em 20 Abril 2024].
- [226] Wikipedia, “Celulose,” 22 Setembro 2022. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Celulose>. [Acedido em 22 Janeiro 2024].
- [227] L. Quilhó, “Produção de Bioetanol a partir de Materiais Lenho-celulósicos de Sorgo Sacarino: Revisão Bibliográfica, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia,” Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.
- [228] Wikipedia, “Lignina,” 23 Maio 2024. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Lignina>. [Acedido em 30 Abril 2024].

- [229] U. Klock, "Lignina - Disciplina Química da Madeira," Universidade federal do Paraná - Departamento de Engenharia Florestal (UFPR/DETF), [Online]. Available: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/lignina20132.pdf>. [Acedido em 12 Junho 2024].
- [230] P. Martins, "Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar - Otimização de processos hidrotérmicos para o fracionamento seletivo da palha de cana-de-açúcar," Universidade de Lisboa - Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 2015.
- [231] G. Markou, I. Angelidaki e D. Georgakakis, "Microalgal carbohydrates: an overview of the factors influencing carbohydrates production, and of main bioconversion technologies for production of biofuels," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 96, nº 3, pp. 631-645, 2012.
- [232] M. Escobedo e A. Calderón, "Microalgal biomass with high potential for the biofuels production," *Scientia Agropecuaria*, vol. 12, nº 2, pp. 265-282, 2021.
- [233] R. Harun e M. Danquah, "Enzymatic hydrolysis of microalgal biomass for bioethanol production," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, nº 3, p. 1079-1084, 2011.
- [234] K. Shekharam, L. Venkataraman e P. Salimath, "Carbohydrate composition and characterization of two unusual sugars from the blue green alga *Spirulina platensis*," *Phytochemistry*, vol. 26, nº 8, p. 2267-2269, 1987.
- [235] S. Choi, M. Nguyen e S. Sim, "Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production," *Bioresource Technology*, vol. 101, nº 14, p. 5330-5336, 2010.
- [236] M. Brown, "The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture," *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 145, nº 1, pp. 79-99, 1991.
- [237] Foreign Agricultural Service do U.S. Department of Agriculture, "Biofuels Annual 2023," Washington, D.C., 2024.
- [238] C. L. Aguiar, "Sistemas de Colheita, Carregamento e Transporte de Matéria-Prima, Sacarotecnologia do Açúcar," 2013. [Online]. Available: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5771481/mod_resource/content/1/aula%20colheita%20transporte%20preparo%20extração.pdf. [Acedido em 21 Abril 2024].
- [239] S. H. (. da Cruz, "Processos de Moagem e Difusão para a extração do caldo da cana-de-açúcar," 25 Novembro 2022. [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/KleberTorresSemprebo/extração-caldo>. [Acedido em 22 Abril 2024].

- [240] L. M. L. Ribeiro, "Etanol de milho: Processo produtivo e contexto atual do mesmo no Brasil," Universidade Federal da Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2023.
- [241] M. J. C. Grippa, "Planta Flex no Mato Grosso," Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- [242] L. Nimani e C. o. A. a. L. S. University os Wisconsin-Madison, "Corn and Lignocellulosic Ethanol Production Processes," 19 Novembro 2012. [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/lnimani/corn-and-lignocellulosic-ethanol-production-processes>. [Acedido em 16 Abril 2024].
- [243] Corn Refiners Association, "CRA, 2021 Industry Overview," [Online]. Available: <https://corn.org/wp-content/uploads/2018/05/Four-Components-of-the-Kernel.png>. [Acedido em 28 Abril 2014].
- [244] E. C. Peixoto, "Avaliação do Uso Industrial de Enzimas na diminuição do tempo de Maceração na Moagem do milho por via Úmida," Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímica Farmacêutica, Área de Tecnologia de Fermentações, São Paulo, 2017.
- [245] S. (. P. S. Behera, "Processing Technology of Cereals, ASFE 2201," [Online]. Available: <https://course.cutm.ac.in/wp-content/uploads/2020/06/Corn-Milling.pdf>. [Acedido em 27 Abril 2024].
- [246] Bisognin, D.A.; Lovatto, M.T.; Associação Brasileira da Batata, Tecnologias de processamento para maximizar o Aproveitamento de Tuberculos de Batata, Itapetininga, São Paulo: Publicação Técnica - ABBA, 2012.
- [247] M. Taherzadeh e K. Karimi, " Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 9, pp. 1621-1651, 2008.
- [248] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros e M. Negro, "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review," *Bioresource Technology* , vol. 101, pp. 4851-4861, 2010.
- [249] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple e M. Ladisch, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass," *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 673-686, 2005.
- [250] M. Balat, H. Balat e C. Öz, "Progress in bioethanol processing," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, pp. 551-573, 2008.

- [251] J. Oliva, F. Sáez, I. Ballesteros, A. González, M. Negro, P. Manzanares e M. Ballesteros, "Effect of lignocellulosic degradation compounds from steam explosion pretreatment on ethanol fermentation by thermotolerant yeast *Kluyvermyces marxianus*," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 105, pp. 141-153, 2003.
- [252] Y. Sun e J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresource Technology*, vol. 83, pp. 1-11, 2002.
- [253] C. Sánchez, "Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi," *Biotechnology Advances*, vol. 27, pp. 185-194, 2009.
- [254] C. Karuranithy e K. Muthukumarappan, "Influence of extruder and feedstock variables on torque requirement during pretreatment of different types of biomass – A response surface analysis," *Biosystems Engineering*, vol. 109, pp. 37-51, 2011.
- [255] C. Karuranithy e K. Muthukumarappan, "Effects of extruder parameters and moisture content of Switchgrass, Prairie Cord Grass on sugar recovery from enzymatic hydrolysis," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 162, nº 6, pp. 1785-1803. , 2010.
- [256] P. Kumar, D. Barrett, M. Delwiche e P. Stroeve, "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 3713-3729, 2009.
- [257] M. Balat, "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 52, pp. 858-875, 2011.
- [258] H. Jørgensen, J. Kristensen e C. Felby, "Enzymatic conversion of lignocellulosic into fermentable sugars: challenges and opportunities," *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, vol. 1, pp. 119-134, 2007.
- [259] F. Martins, T. Martim, A. Corrêa e F. de Oliveira, "A Produção do Etanol de Segunda Geração a partir do Bagaço da Cana-de-açúcar," *Revista Latino-Americana de Inovação e Engenharia de Produção*, vol. 2, nº 3, pp. 5-16, 2014.
- [260] D. Hayes, "An examination of biorefining processes, catalyst and challenges," *Catalysis Today*, vol. 145, pp. 138-151, 2009.
- [261] R. Gupta e A. Demirbas, Gasoline, diesel, and ethanol biofuels from grasses and plants, New York: Cambridge University Press, 2010.
- [262] M. Taherzadeh e K. Karimi, "Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review," *Bioresources* , vol. 2, pp. 472-499, 2007.

- [263] A. Demirbas, "Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass," *Energy Sources*, vol. 27, pp. 327-337, 2005.
- [264] C. Hamelinck, G. Van Hooijdonk e A. Faaij, "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term," *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, pp. 384-410, 2005.
- [265] Prof. Doutor Ullisses Fagundes Neto, "Reações de Fermentação: aquilo que vale a pena saber a respeito delas," Igastroped, Instituto de Gastroenterologia Pediátrica de São Paulo, [Online]. Available: <https://www.igastroped.com.br/reacoes-de-fermentacao-aquilo-que-vale-a-pena-saber-a-respeito-delas/>. [Acedido em 9 Maio 2024].
- [266] B. Hahn-Hagerdal, M. Galbe, M. Gorwa-Grauslund, G. Lidén e G. Zacchi, "Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today," *Trends in Biotechnology*, vol. 24, pp. 549-556, 2006.
- [267] B. Dien, M. Cotta e T. Jeffries, "Bacteria engineered for fuel ethanol production: current status," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 63, pp. 258-266, 2003.
- [268] L. de Oliveira, "Temas em Fisiologia Vegetal, Glicólise," Universidade Federal de Lavras, Departamento de Biologia - DBI/UFLA - Setor de Fisiologia Vegetal, [Online]. Available: http://www.ledson.ufla.br/respiracao_plantas/glicolise/. [Acedido em 16 Maio 2024].
- [269] Wikipedia, "Glicólise," 29 Janeiro 2024. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Glic%C3%B3lise>. [Acedido em 8 Maio 2024].
- [270] L. de Oliveira, "Temas em Fisiologia Vegetal, Metabolismo anaeróbico," Universidade Federal de Lavras, Departamento de Biologia - DBI/UFLA - Setor de Fisiologia Vegetal, [Online]. Available: http://www.ledson.ufla.br/respiracao_plantas/respiracao-anaerobica/. [Acedido em 16 Maio 2024].
- [271] V. Honorato, B. Gomes Paes e J. de Almeida, "Construção de novas linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* capazes de utilizar xilose para a produção de bioetanol," em *3.º Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia: Anais*, Brasília, 2016.
- [272] L. de Oliveira, "Temas em Fisiologia Vegetal, Rota das Pentoses," Universidade Federal de Lavras, Departamento de Biologia - DBI/UFLA - Setor de Fisiologia Vegetal, [Online]. Available: http://www.ledson.ufla.br/respiracao_plantas/682-2/. [Acedido em 23 Maio 2024].
- [273] "Processos industriais da condução da fermentação aloólica," [Online]. Available: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/8023508/mod_resource/content/1/Aula%209.pdf. [Acedido em 14 Maio 2024].

- [274] M. Lopes, d. L. Paulillo, S.C., A. Godoy, R. Cherubin, M. Lorenzi, F. Giometti, C. Bernardino, H. de Amorim Neto e H. de Amorim, "Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry," *Biotechnology and Industry Microbiology*, vol. 47, nº S, pp. 64-76, 2016.
- [275] Reunion Engenharia, "Equipamentos para a Fermentação," [Online]. Available: <https://www.reunion.eng.br/equipamento-05>. [Acedido em 17 Maio 2024].
- [276] S. H. da Cruz, "Processos Industriais de Condução da Fermentação," ESALQ/USP, [Online]. Available: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2208950/mod_resource/content/1/a12%20Processos%20Fermentativos.pdf. [Acedido em 15 Maio 2024].
- [277] H. Santana, "Fermentação continua e seus mitos," LinkedIn, 3 Novembro 2023. [Online]. Available: <https://www.linkedin.com/pulse/fermenta%C3%A7%C3%A3o-continua-e-seus-mitos-heber-nunes-santana-dpopf/>. [Acedido em 2 Maio 2024].
- [278] JW Equipamentos, "Colunas de Recuperação de Etanol," [Online]. Available: <https://www.jw.ind.br/produtos-e-solucoes/colunas-de-recuperacao-de-etanol/colunas-de-recuperacao-de-etanol>. [Acedido em 8 Maio 2024].
- [279] M. Santos, A. Albuquerque, J. Soletti, S. Margareti e P. Meneghetti, "Principais Tecnologias para Produção de Etanol Anidro no Brasil," *Revista Virtual de Química*, 2021.
- [280] V. Barreto e A. Coelho, "Bioenergy, Sugar and Ethanol – Technology and Prospects," em *Sugarcane*, Brasília, Santos, F.; Borém, A.; Caldas, C. (Ed.), UFV/DEA, 2015.
- [281] Copersucar, Destilação, São Paulo: 1.ª Ed., 1987.
- [282] F. Batista, L. Follegatti-Romero, L. Bessa e A. Meirelles, "Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 46, pp. 1-16, 2012.
- [283] T. Junqueira, M. Dias, R. Filho, M. Maciel e C. Rossel, "Simulation of the Azeotropic Distillation for Anhydrous Bioethanol Production: Study on the Formation of a Second Liquid Phase," *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 1143-1148, 2009.
- [284] K. Jacques, T. Lyons e D. Kelsall, The alcohol textbook, United Kingdom: 4.ª Ed., Nottingham University Press, 2004.
- [285] M. Ferreira, A. Meirelles e E. Batista, "Study of the fusel oil distillation process," *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 2336, vol. 52, nº 6, p. 2336–2351, 2013.

- [286] Organization for Economic Cooperation and Development/Food Agriculture Organization of the United Nations OECD-FAO, "Agricultural Outlook 2020-2029," [Online]. Available: https://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agricultural-outlook-2019-2028_agr_outlook-2019-en. [Acedido em 8 Fevereiro 2024].
- [287] A. Kiss e D. Suszwalak, "Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns," *Separation and Purification Technology*, vol. 86, pp. 70-78, 2012.
- [288] W. Luyben, "Economic optimum design of the heterogeneous azeotropic dehydration of ethanol," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, p. 16427–16432, 2012.
- [289] S. Kumar, N. Singh e R. Prasad, "Anhydrous ethanol: A renewable source of energy," *Renewable Sustain Energy Reviews*, vol. 14, nº 7, pp. 1830-1844, 2010.
- [290] M. Dias, R. Filho, P. Mantelatto, O. Cavalett, C. Rossell, A. Bonomi e M. Leal, "Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil," *Environmental Development*, vol. 35, pp. 35-51, 2012.
- [291] Y. Wang, S. Liang, G. Bu, W. Liu, Z. Zhang e Z. Zhu, "Effect of solvent flow rates on controllability of extractive distillation for separating binary azeotropic mixture," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, nº 51, p. 12908–12919, 2015.
- [292] I. Gil, D. Uyazán, J. Aguilar, G. Rodríguez e L. Caicedo, "Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, nº 1, pp. 207-215, 2008.
- [293] M. Figueiredo, K. Brito, W. Ramos, L. Vasconcelos e R. Brito, "Optimization of the design and operation of extractive distillation processes," *Separation Science and Technology*, vol. 50, nº 14, pp. 2238-2247, 2015.
- [294] J. Equipamentos, "BSM," [Online]. Available: <https://www.jw.ind.br/produtos-e-solucoes/etanol-anidro/bsm>. [Acedido em 8 Maio 2024].
- [295] C. Manochio, B. Andrade, R. Rodriguez e B. Moraes, "Ethanol from biomass: A comparative overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 743-755, 2017.
- [296] W. Chen, C. Sheng, Y. Liu, W. Chen, W. Huang, S. Chang e W. Chang, "Optimizing the efficiency of anhydrous ethanol purification via regenerable molecular sieve," *Applied Energy*, vol. 135, pp. 483-489, 2014.
- [297] S. Karimi, M. Yarak e R. Karri, "A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 107, pp. 535-553, 2019.

- [298] J. Equipamentos, “Peneira Molecular,” [Online]. Available: <https://www.jw.ind.br/produtos-e-solucoes/etanol-anidro/peneira-molecular>. [Acedido em 8 Maio 2024].
- [299] Piracicaba, Engenharia Sucroalcooleira, “A Planta Flex,” [Online]. Available: <https://www.piracicabaengenharia.com.br/a-planta-flex/>. [Acedido em 15 Abril 2024].
- [300] R. Mergner, R. Janssen, D. Rutz, I. S. F. de Bari, D. Chiaramonti, A. Giovannini, S. Pescarolo e R. Nistri, “Lignocellulosic Ethanol Process and Demonstration, A Handbook, Part I,” WIP Renewable Energies, Munich, Germany, 2013.
- [301] R. Mergner, R. Janssen, D. Rutz, I. S. F. de Bari, D. Chiaramonti, A. Giovannini, S. Pescarolo e R. Nistri, “Lignocellulosic Ethanol Process and Demonstration, A Handbook, Part II,” WIP Renewable Energies, Munich, Germany, 2013.
- [302] P. R. H. o. B. U. L. P. Francisco Gírio, “Current status on advanced lignocellulose conversion to bioethanol and higher alcohols as biofuels,” em *EMR 2017 Conference, The Energy & Materials Research Conference*, Lisboa, 2017.
- [303] H. Jessen, “Iogen, Shell Announce Layoffs, Won't Build Cellulosic Plant,” Ethanol Producer Magazine, 1 Maio 2012. [Online]. Available: <https://ethanolproducer.com/articles/iogen-shell-announce-layoffs-wont-build-cellulosic-plant-8756>. [Acedido em 16 Maio 2024].
- [304] Iogen Corp, “Raizen Breaks Ground On Iogen Facility In Brazil,” Biomass Magazine, 29 Novembro 2013. [Online]. Available: <https://biomassmagazine.com/articles/raizen-breaks-ground-on-iogen-facility-in-brazil-9739>. [Acedido em 12 Maio 2024].
- [305] El País, “Abengoa vende tres plantas de etanol en Estados Unidos,” 23 Agosto 2016. [Online]. Available: https://elpais.com/economia/2016/08/23/actualidad/1471972653_326916.html#. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [306] Bnamericas, “Cox Group formaliza a aquisição da Abengoa,” 31 Julho 2023. [Online]. Available: <https://www.bnamericas.com/pt/noticias/cox-group-formaliza-a-aquisicao-da-abengoa>. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [307] Reuters, “Clariant to cut 170 jobs after closing Romania plant, downsize German operations,” 6 Dezembro 2023. [Online]. Available: <https://www.reuters.com/business/clariant-cut-170-jobs-after-closing-romania-plant-downsize-german-operations-2023-12-06/>. [Acedido em 2 Junho 2024].
- [308] Advanced Energy Technologies, “Overview of bio energy technologies,” [Online]. Available: <https://aenert.com/technologies/renewable-energy/bio-energy/cellulosic-ethanol-production/>. [Acedido em 12 Junho 2024].

- [309] P. Wongsurakul, M. Termtanun, W. Kiatkittipong, J. Lim, K. Kiatkittipong, P. Pavasant, I. Kumakiri e S. Assabumrungrat, "Comprehensive Review on Potential Contamination in Fuel Ethanol Production with Proposed Specific Guideline Criteria," *Energies*, vol. 15, 2022.
- [310] Wikipedia, "Common ethanol fuel mixtures," 3 Junho 2024. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Common_ethanol_fuel_mixtures. [Acedido em 19 Junho 2024].
- [311] IEA, International Energy Agency, "World Energy Outlook, 2022," [Online]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf>. [Acedido em 24 Junho 2024].
- [312] IRENA, International Renewable Energy Agency, "Advanced Biofuels, What holds them back?," Novembro 2019. [Online]. Available: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Nov/IRENA_Advanced-biofuels_2019.pdf. [Acedido em 22 Junho 2024].
- [313] ETIP Bioenergy, "Current Status of Advanced Biofuels Demonstrations in Europe," 9 Março 2020. [Online]. Available: https://www.etipbioenergy.eu/images/ETIP-B-SABS2_WG2_Current_Status_of_Adv_Biofuels_Demonstrations_in_Europe_Mar2020_final.pdf. [Acedido em 21 Junho 2024].
- [314] A. K. Azad, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, S. C. Sharma e M. A. Hazrat, "Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 331-351, 2015.
- [315] C. bellaver e D. L. Zanotto, parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal, 2004.
- [316] BP, British Petroleum, "bp Statistical Review, 2022," [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>. [Acedido em 2 Junho 2024].

