



# Biocombustíveis de 2<sup>a</sup> geração

Nuno Rocha Pedro  
npedro@ipcb.pt



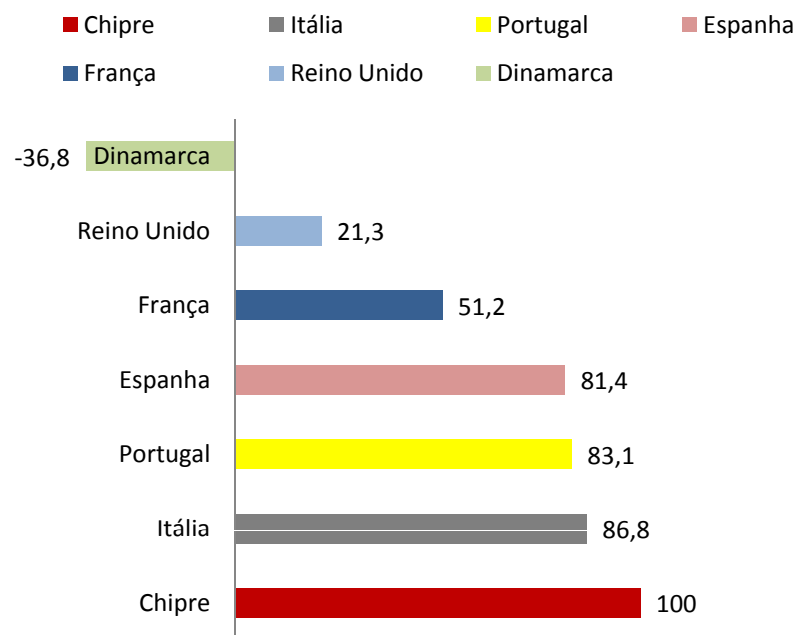
Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

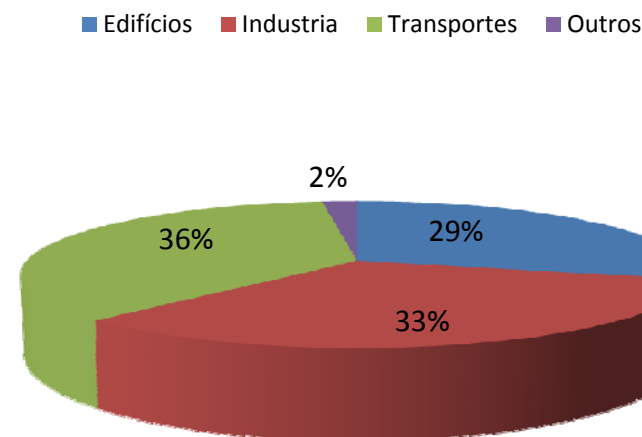
## 1 – Contexto Energético

### Dependência Energética em 2008 (%)



Fonte: Eurostat, 2008

### Consumo de energia em Portugal

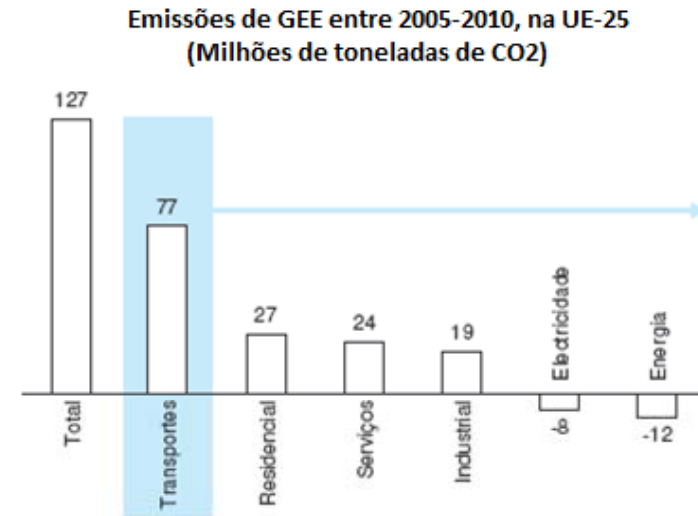
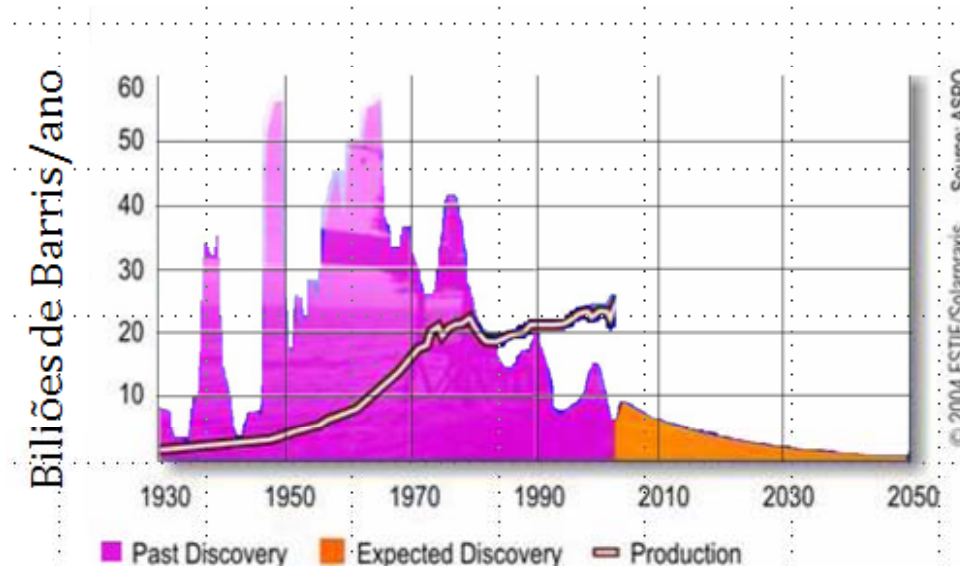


Fonte: DGGE, 2009



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 1 - Contexto Energético

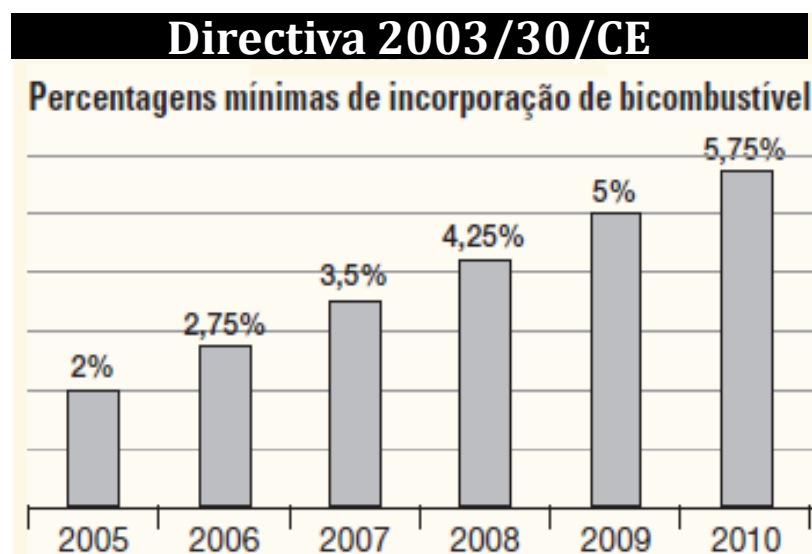


Fonte: PNAE, 2008



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 1 – Contexto Energético



Cenário da procura de combustíveis no sector dos transportes e de incorporação dos biocombustíveis

		2005	2010
<b>Combustíveis fósseis</b>	Gasolina (m <sup>3</sup> )	2 535 279	2 429 834
	Gasóleo (m <sup>3</sup> )	6 510 035	7 348 518
<b>Biocombustíveis</b>	Bioetanol (m <sup>3</sup> )	48 055	132 413
	Taxa de incorporação	2,00%	5,75%
	Biodiesel (m <sup>3</sup> )	122 133	396 356
	Taxa de incorporação	2,00%	5,75%

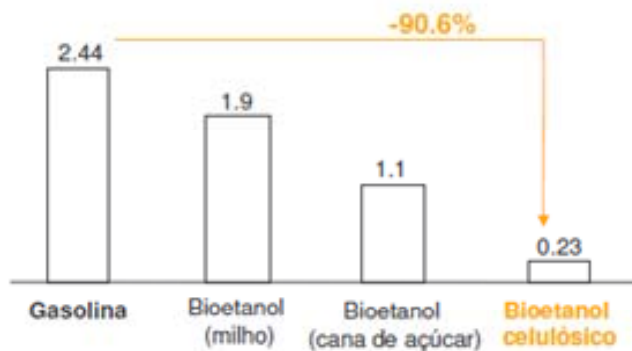
Fonte: GPPAA, com base em dados DGE



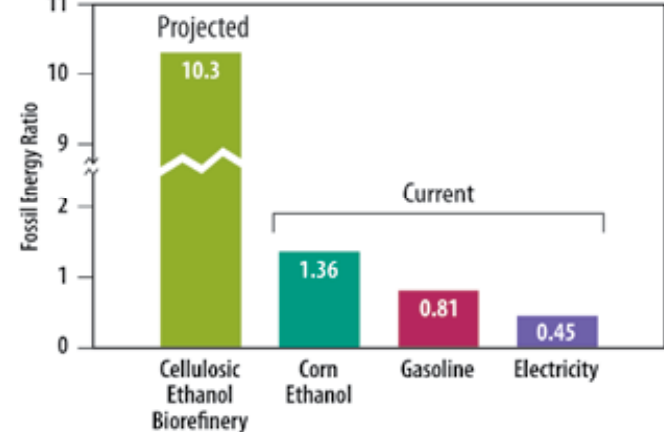
# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 1 – Contexto Energético

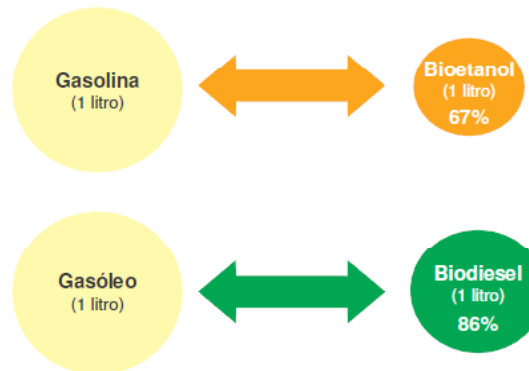
*Emissões de GEE na produção e uso do bioetanol celulósico e da gasolina (Kg/litro)*



$$\text{Fossil Energy Ratio (FER)} = \frac{\text{Energy Delivered to Customer}}{\text{Fossil Energy Used}}$$



*Conteúdo Energético*



Fonte: Administração de Energia dos EUA, ES Research, 2008

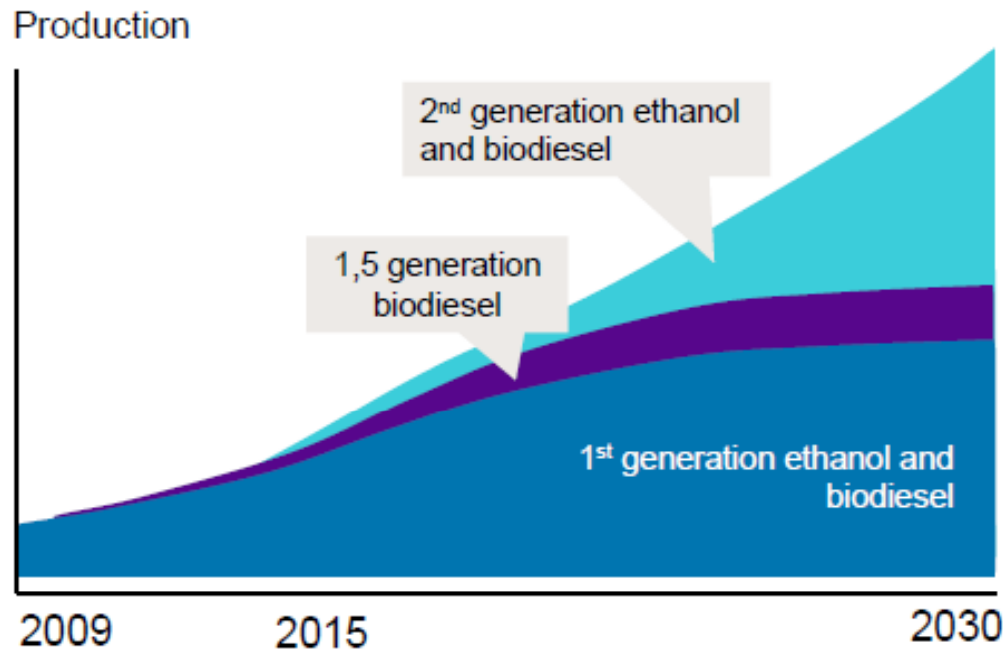


# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 1 – Contexto Energético

### 2-4G bioethanol and biodiesel - available 5-10 years +

- 2G: Biofuels from highly available cellulosic feedstock (e.g., straw, wood)
- 3-4G: Biofuels from micro and macro algae, CO<sub>2</sub>+bacteria...



Fonte: Marianne Waage Fougner,  
Biofuel Project Manager, New Energy  
September 2009



**RETS**  
Renewable Energies Transfer System

RETS: RENEWABLE ENERGIES TRANSFER SYSTEM  
SERTÃ 7 de Julho de 2011

# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 2 – Quantificação de Recursos

### Biocombustíveis de 1ª geração



Grãos de Milho



Grãos de Trigo



Cana de açúcar



Sorgo

### Biocombustíveis de 2ª geração recursos com conteúdo celulósico



Floresta e Resíduos Florestais



Matos



Forragem



Bagaço e podas





**RETS**  
Renewable Energies Transfer System

RETS: RENEWABLE ENERGIES TRANSFER SYSTEM  
SERTÃ 7 de Julho de 2011

# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 2 – Quantificação de Recursos

**Gasolina    0,7g/cm<sup>3</sup>    0,7 ton./m<sup>3</sup>**

**Consumo nacional de gasolina    2 429 834m<sup>3</sup>    1 700 884 toneladas de gasolina**

**Conteúdo energético do etanol = 67% gasolina    2 538 632 toneladas etanol**

**Conversão de açúcar em etanol = 51%    4 977 711 toneladas de açúcar**

**Materiais lenho celulósico podem ter em média 60% de açúcares com uma eficiência de conversão de 75%**

**Consumo nacional em materiais lenhocelulósicos = 11 061 580 toneladas**



**RETS**  
Renewable Energies Transfer System

RETS: RENEWABLE ENERGIES TRANSFER SYSTEM  
SERTÃ 7 de Julho de 2011

# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 2 – Quantificação de Recursos

**Substituição da gasolina por etanol celulósico requer  
11 061 580 toneladas**

**Exemplo: Plantação de Eucalipto**

**750 árvores/ha, t = 12 anos, dg = 18cm, hm = 16m**

**Peso/ha = 205 ton./ha m.s.**

**Área requerida  $11\ 061\ 580/205 = 53\ 958\text{ha/ano}$**

**$53\ 958 \times 12 = 674\ 507\ \text{ha}$**



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 2 – Quantificação de Recursos

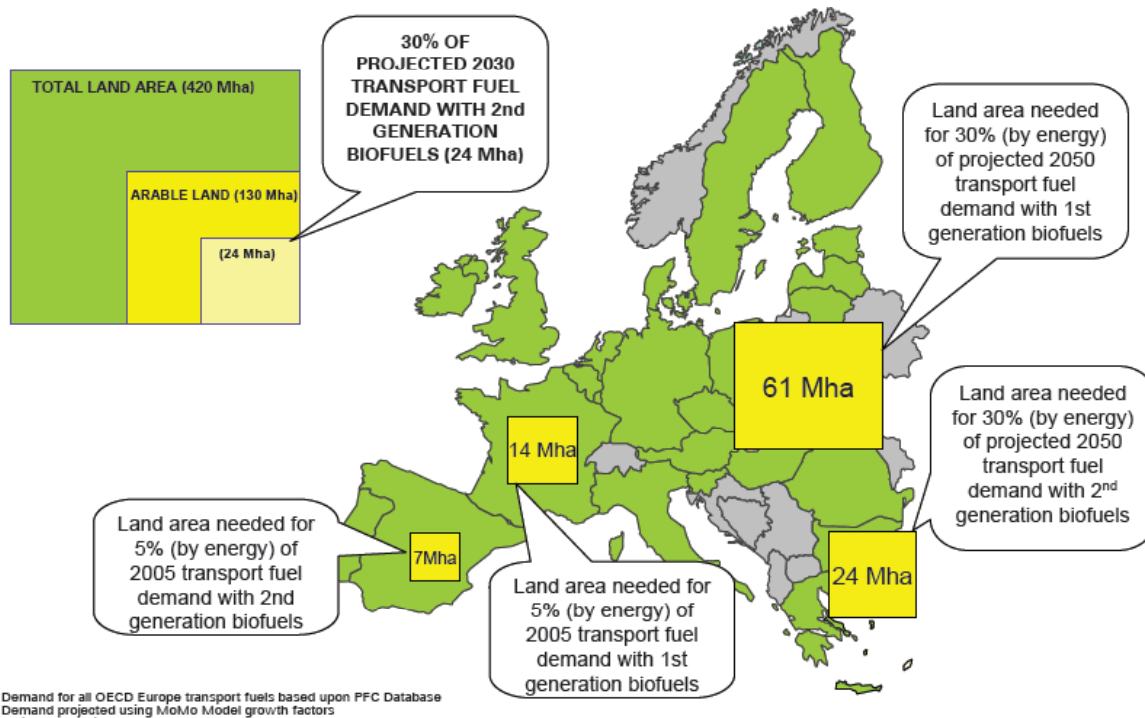
Resíduos	Quantidade disponível (mil ton. secas/ano)	Período	
Resíduos florestais <sup>1</sup>	988	Todo o ano	Produção de energia
Caulos de milho e girassol	829	Agosto - Outubro	
Podas de árvores de fruto, olival e vinha	603	Dezembro – Janeiro	Trituração ou queima no terreno
Bagaço de azeitona	61	Novembro - Fevereiro	Combustão e rações
Transformação da madeira e cortiça	147	Todo o ano	Indústria dos Aglomerados
<b>TOTAL</b>	<b>2628</b>		

Fonte: Dias, 2002



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 2 – Quantificação de Recursos



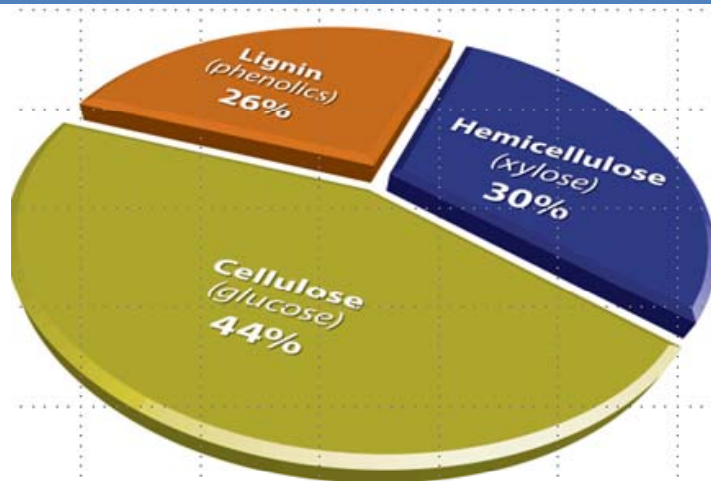
Para garantir no espaço Europeu uma taxa de incorporação de 30%, o etanol celulósico (2º geração) necessita de cerca de 1/3 da área (24Mha) requerida pelo etanol de 1º geração (61 Mha)

Fonte: BP Biofuels Business, 2007.

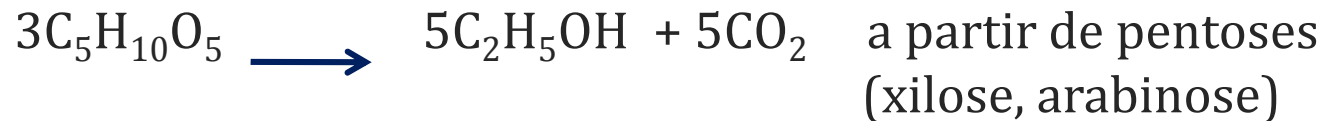


# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo



Em média apresenta cerca de 20-30 % de lenhina,  
**65-80 % de polissacarídeos**, dos quais 40-50 % são celulose e 20-35 % são hemiceluloses e outras substâncias de baixo peso molecular 1-3 %



$$1\text{kg açúcar} = 0,51\text{kg etanol} + 0,49\text{kg CO}_2$$



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo

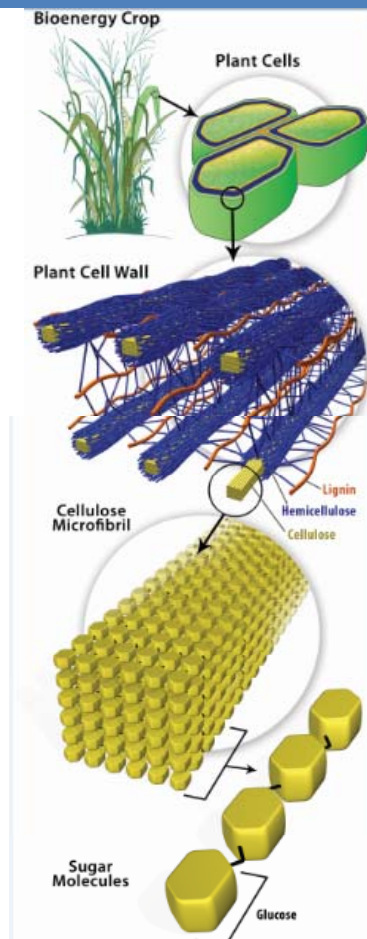
MATERIAIS LENHOCELULÓSICOS	CELULOSE (%)	HEMICELULOSE (%)	LENHINA (%)
Troncos de “hardwood”	40-55	24-40	18-25
Troncos de “softwood”	45-50	25-35	25-35
Espigas de milho	45	35	15
Ervas	25-40	35-50	10-30
Palha de trigo	30	50	15
Folhas	15-20	80-85	0

Fonte: Y. Sun, J. Cheng. (2002) “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review”. Bioresource Technology 83, 1–11



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo



Para converter os açúcares em etanol é necessário que aqueles se encontrem acessíveis.

A parede celular das plantas possui uma estrutura resistente que lhe permite resistir a ataques biológicos e químicos.

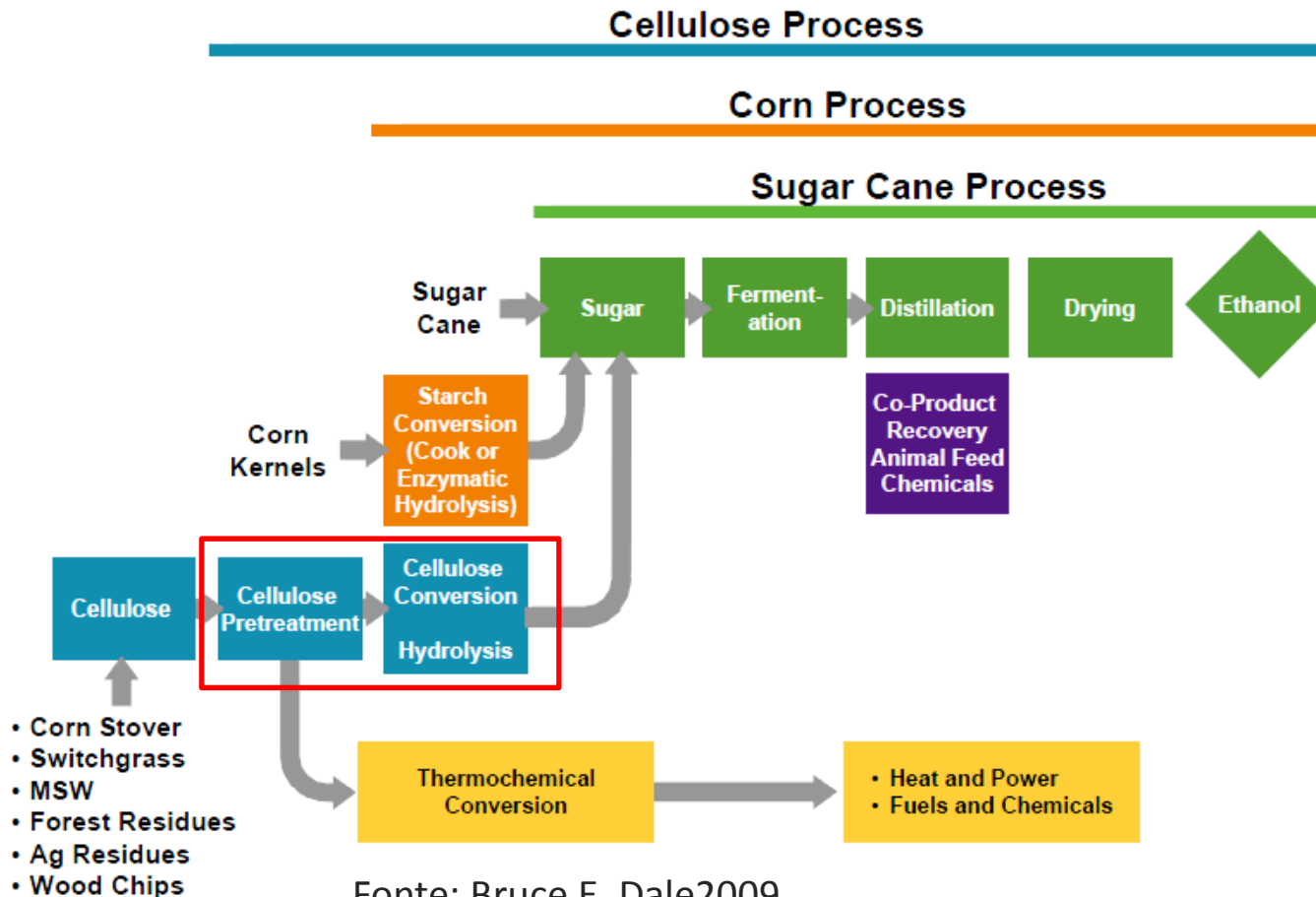
A celulose encontra-se ligada estruturalmente às hemiceluloses e à lenhina, não sendo facilmente acessível .

Fonte: DOE/SC-0116, 2009.



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo



Fonte: Bruce E. Dale 2009

npedro@ipcb.pt





# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo

1

### Biomass Production and Delivery

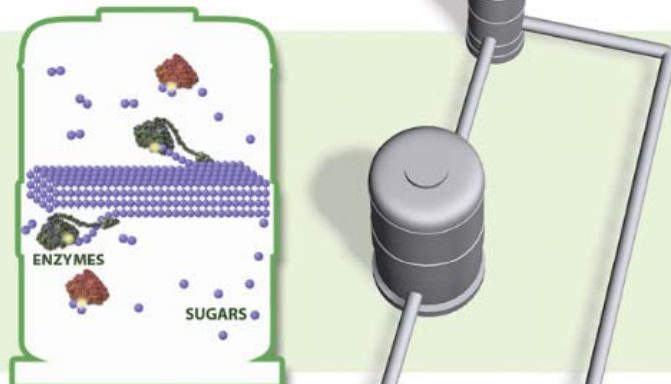
Biomass is harvested, delivered to the biorefinery, and ground into particles.



2

### Pretreatment

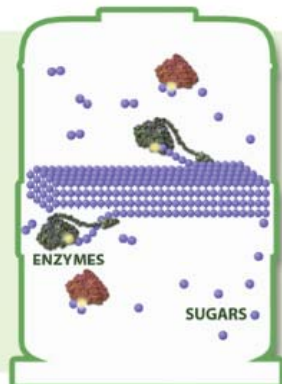
Pulverized biomass is pretreated with heat and chemicals to make cellulose accessible to enzymes.



3

### Cellulose Hydrolysis

Enzymes are added to break down cellulose chains into sugars.



Genome Management Information System, Oak Ridge National Laboratory, 2009

- (1) Material lenho celulósico é cortado e transportado até a uma biorefinaria.
- (2) A biomassa é reduzida em partículas pequenas e uniformes. Realiza-se um pré-tratamento para tornar acessível ao ataque enzimático à celulose e à hemicelulose.
- (3) Um conjunto de enzimas transforma a celulose em açúcares simples

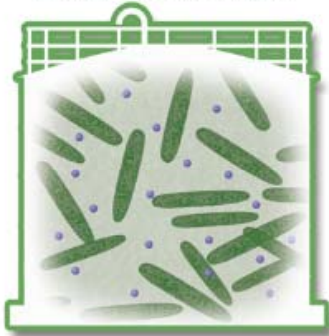


# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo

### 4 Sugar Fermentation

Microbes ferment sugars into ethanol and other biofuels.



### 5 Biofuel Processing

Biofuels are extracted from the fermentation tank and prepared for distribution.



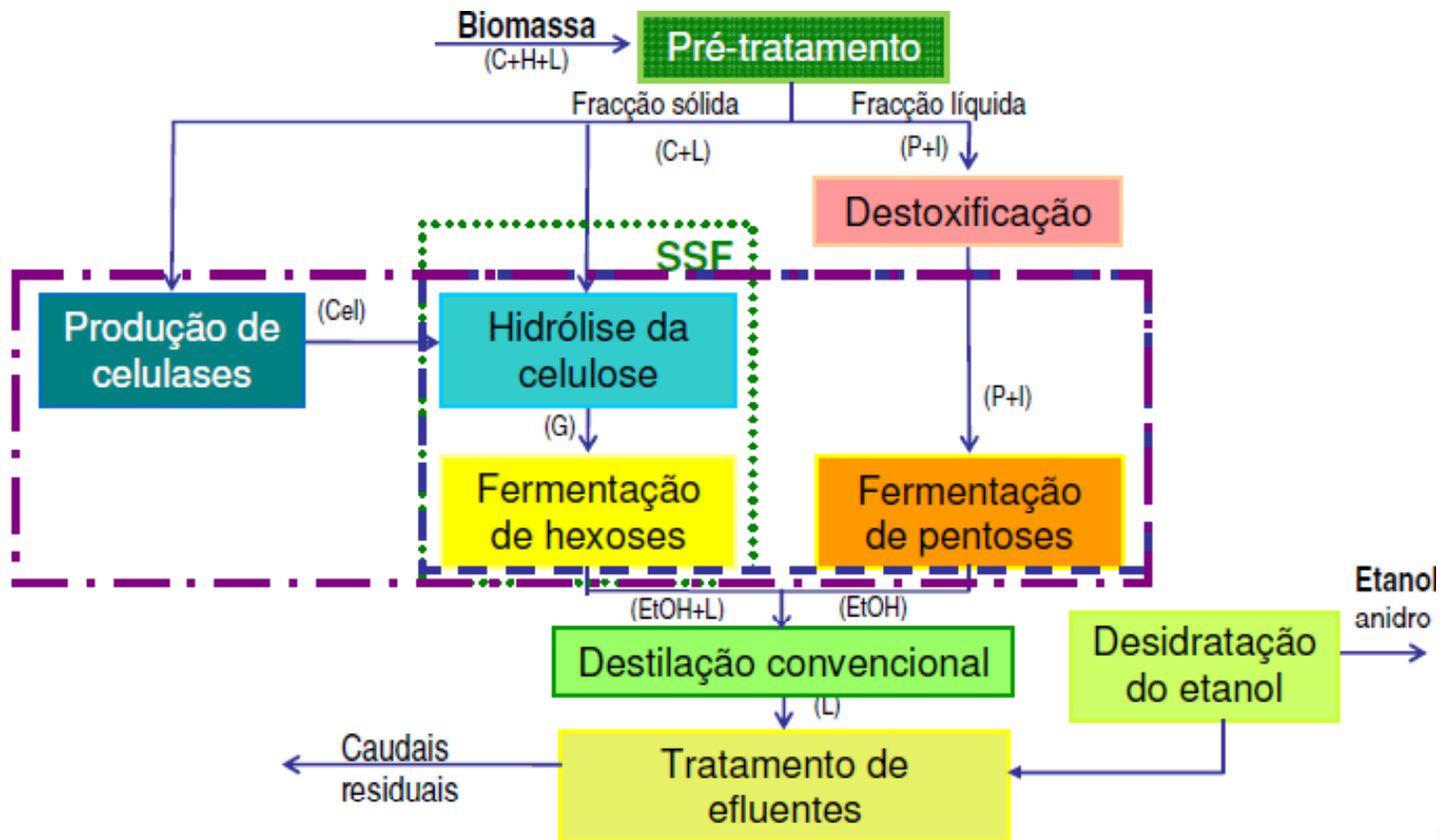
- (4) Fermentação dos açúcares da celulose e outros hidratos de carbono, em etanol, através da actividade microbiana.
- (5) O etanol é purificado sendo separado da água e de outros componentes da fermentação por destilação.

Genome Management Information System,  
Oak Ridge National Laboratory, 2009



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo





# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 1ª fase pré-tratamento

**Objectivos do pré-tratamento:**

**Aumentar a superfície de acesso**

**Descristalinizar a celulose**

**Remover as pentoses preservando-as**

**Remover a lenhina**

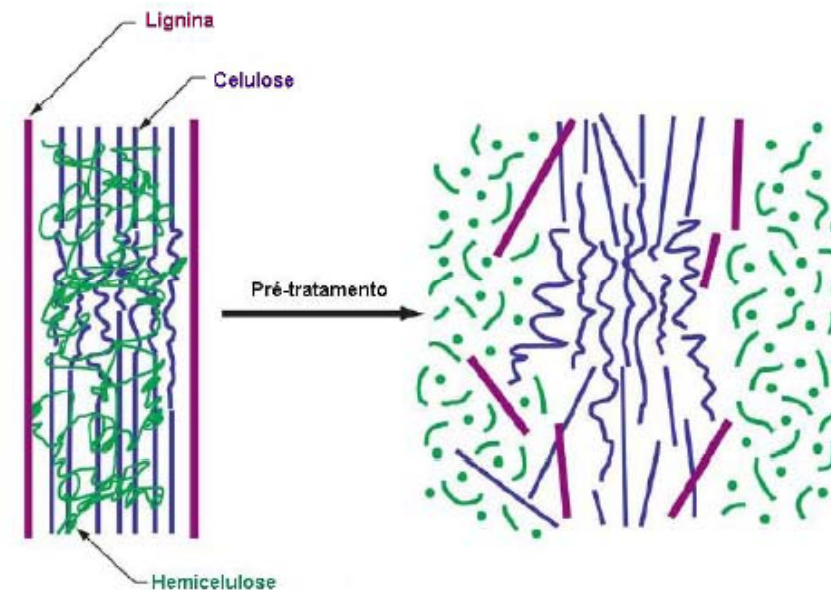
**Limitar os produtos de degradação**

**Minimizar o consumo de energia**

**Minimizar os custos**

(National Research Council, 1999).

Desconstruir a biomassa





# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 1ª fase pré-tratamento

### Exemplos de pré-tratamento

Base-Catalyzed	AFEX/FIBEX	Bruce Dale/Michigan State, MBI
	Ammonia*	Y.Y.Lee/Auburn
	Lime	Mark Holtzapple/Texas A&M
Non-Catalyzed	Hot Water (batch)	Charlie Wyman/Dartmouth, Mike Antal/Hawaii Natural Energy Institute
	Hot Water (percolation)	Mike Antal, Charlie Wyman
	Hot Water-pH Neutral	Michael Ladisch/Purdue
Acid-Catalyzed	Nitric Acid	Lee MacLean/HFTA
	Sulfur Dioxide	Jack Saddler/UBC, Esteban Chornet/ University of Sherbrooke
	Sulfuric Acid	BC International, Iogen, NREL, TVA, Charlie Wyman
	Sulfuric Acid (hot wash process)	NREL
Solvent-Based	Organosolv (Clean Fractionation)	NREL
Chemical-Based	Peroxide Wet Oxidation	Ed Lehrburger/Pure Vision

Effect of various pretreatment methods on the chemical composition and chemical/physical structure of lignocellulosic biomass

	Increases accessible surface area	Decrystallizes cellulose	Removes hemicellulose	Removes lignin	Alters lignin structure
Uncatalyzed steam explosion	■		■		■
Liquid hot water	■	ND	■		■
pH controlled hot water	■	ND	■		ND
Flow-through liquid hot water	■	ND	■	■	■
Dilute acid	■		■		■
Flow-through acid	■		■	■	■
AFEX	■	■	■	■	■
ARP	■	■	■	■	■
Lime	■	ND	■	■	■

■: Major effect.  
■: Minor effect.  
ND: Not determined.

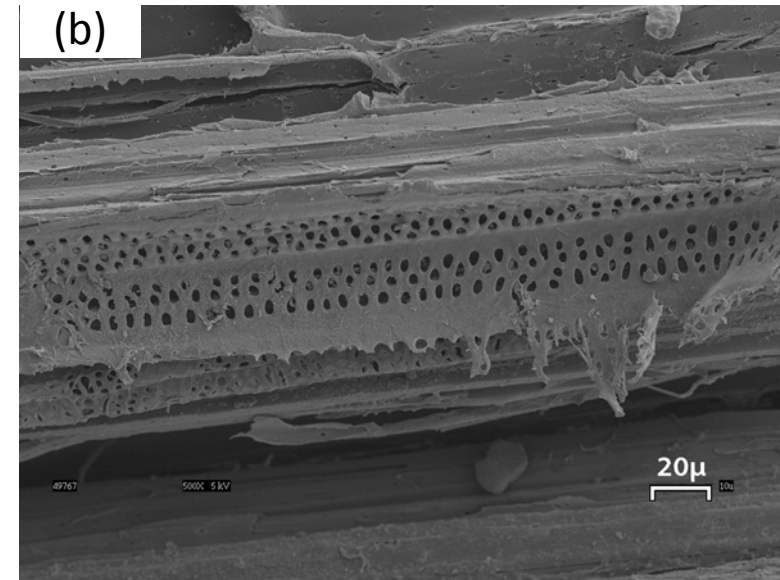
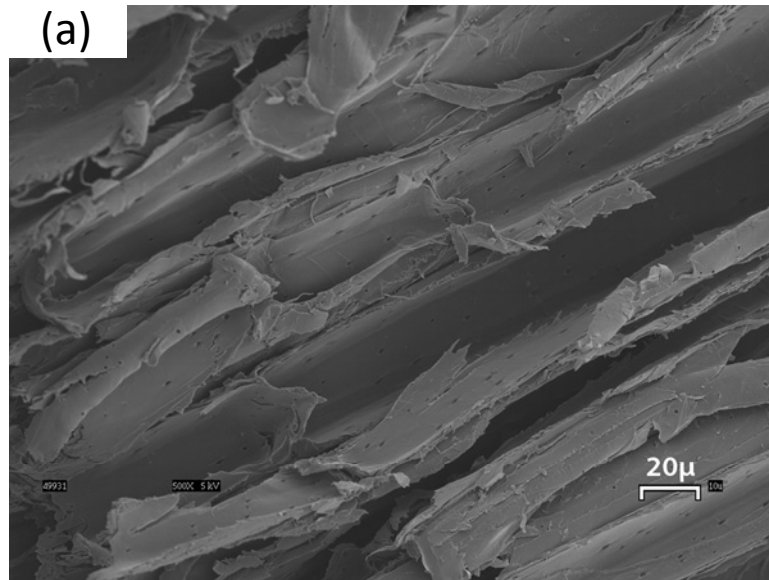
*N. Mosier et al. / Bioresource Technology 96 (2005) 673–686*





# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 2ª fase Hidrólise Enzimática (RS)



Fonte: U.S. DOE. 2006 (<http://genomicscience.energy.gov/biofuels/>)

- (a) Partícula de milho após hidrólise enzimática durante 3 horas - conversão de 11% da celulose em glicose em 3 horas (superfície lisa com poucos poros)
- (b) Partícula de milho sujeita a pré-tratamento em água quente a 190°C durante 15 minutos e posterior hidrólise enzimática a 50°C durante 3 horas – conversão de 40% da celulose em glucose.

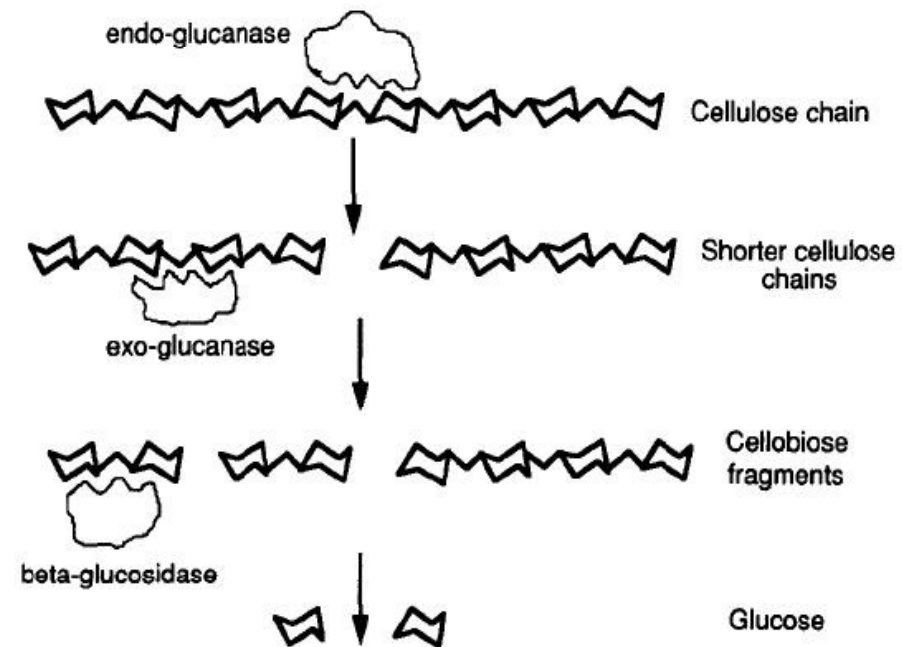


# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 2ª fase Hidrólise Enzimática (RS)

### CELULASES

- 1) Exo-1,4- $\beta$ -D-glucoanases: hidrolisam a cadeia celulósica a partir de suas extremidades libertando celobioses
- 2) Endo-1,4- $\beta$ -D-glucoanases: hidrolisam a cadeia celulósica internamente de maneira aleatória,
- 3) 1,4- $\beta$ -D-glicosidases: promovem a hidrólise da celobiose em glucose



Fonte: Adilson R. Gonçalves, 2009



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 2ª fase Hidrólise Enzimática (RS)

Enzyme Classification	Activity <sup>1</sup>	Density <sup>2</sup> g/mL	pH	Temperature °C	Dosage <sup>3</sup> % w/w (TS)
NS22074 Cellulase complex	1,000 EGU/g	1.15	5.0–5.5	45–50	1–5%
NS50010 β-glucosidase	250 CBU/g	1.2	2.5–6.5	45–70	0.2–0.6%
NS50012 Enzyme complex	100 FBG/g (~13,700 PGU/g)	1.19	4.5–6.0	25–55	0.05–0.4%
NS22036 Xylanase	1,000 FXU-S/g	1.09	4.5–6.0	35–55	0.05–0.25%
NS22002 Hemicellulase	45 FBG/g (~470 FXU/g)	1.20	5.0–6.5	40–60	0.4–2%
NS22035 Glucoamylase	750 AGU/g	1.15	4.5–5.5	60–70	0.01–0.06%



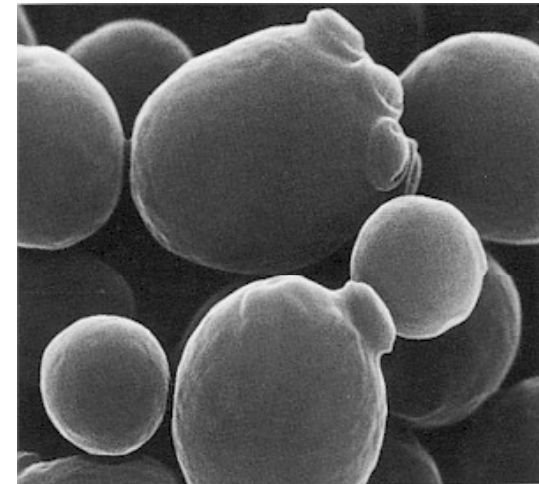


# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 3ª fase Fermentação

O termo fermentação vem do latim "fervere", que significa ferver

A fermentação alcoólica consiste num conjunto de reações bioquímicas provocadas por microorganismos chamados leveduras, que atacam fundamentalmente os açucares, transformando-os principalmente em etanol e dióxido de carbono



*Sacharomyces cerevisiae*



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo 3ª fase Fermentação

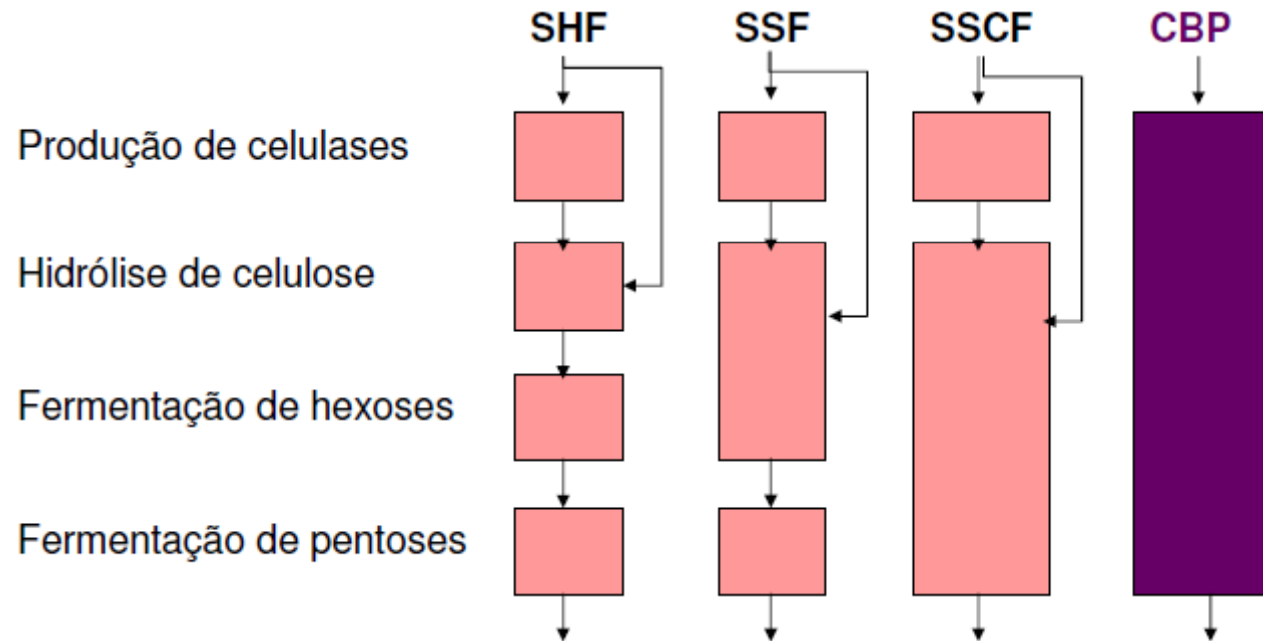
Organismo	Utilização de açúcares					Produtos maioritários		Tolerância		
	Glu	Man	Gal	Xyl	Ara	EtOH	Outros	Álcoois	Ácidos	Hidrolisado
Bactérias anaeróbias	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
<i>E. coli</i>	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-
<i>Z. mobilis</i>	+	-	-	-	-	+	-	+	+	+
<i>S. cerevisiae</i>	+	+	+	-	-	+	-	++	++	++
<i>P. stipitis</i>	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Fungos filamentosos	+	+	+	+	+	+	-	++	++	++

Fonte: Hahn-Hägerdal, B., et al. (2007) "Towards industrial pentose-fermenting yeast strains". Appl Microbiol Biotechnol 74, 937-953



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo - Combinações



SHF: Hidrólise e fermentação separadas

SSF: Sacarificação e fermentação simultâneas

SSCF: Sacarificação e co-fermentação simultâneas

CBP: Bioprocesso consolidado



# BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

## 3 – Processo

Rendimentos da produção de etanol lignocelulósico por hidrólise enzimática a partir de diferentes matérias-primas (GENENCOR®, 2007).

Matéria-prima	Rendimento de etanol l/t (base seca)
Bagaço de cana	424
Resíduos de milho	428
Palha de arroz	416
Resíduos florestais	310
Serragem	382
Papel misturado	439

Densidade etanol = 0,789 kg/dm<sup>3</sup>



**RETS**  
Renewable Energies Transfer System

**RETS: RENEWABLE ENERGIES TRANSFER SYSTEM**  
**SERTÃ 7 de Julho de 2011**



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária

**Energias Renováveis (CET)**





CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO TECNOLÓGICA  
ENERGIAS RENOVÁVEIS



Candidatos Alunos Docentes

# CURSOS DE ESPECIALIZAÇÃO TECNOLÓGICA



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior de Tecnologia

Licenciatura em Engenharia das Energias Renováveis (NOVO)

# LICENCIATURAS 2011/2012

[npedro@ipcb.pt](mailto:npedro@ipcb.pt)



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária



# RETS

Renewable Energies Transfer System

## BIOCOMBUSTÍVEIS DE 2ª GERAÇÃO

# Obrigado

[npedro@ipcb.pt](mailto:npedro@ipcb.pt)



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária