

ISA

MESTRADO ENG. AMBIENTE

BIOENERGIAS RENOVÁVEIS E PROCESSOS DE CONVERSÃO

Ana Lourenço
2023

Alterações climáticas e Objectivos de desenvolvimento sustentável (ODS).
Conceitos de bioeconomia, economia circular e biorrefinarias.
Oportunidades e fraquezas das biorrefinarias em Portugal.
Exemplos de biorrefinarias, quais as biomassas mais usadas.
Valorização de outras biomassas e importância da sua caracterização química e anatómica.

Distribuição das aulas

| Dia | |
|------------|--|
| 16 Outubro | Aula Teórica – Edifício Azevedo Gomes; sala 1.21 |
| 17 Outubro | Aula Prática – Edifício Azevedo Gomes, Laboratório de Anatomia Horário: : 11h-13h30 |

ISA

Conceitos

INQUIETAÇÕES

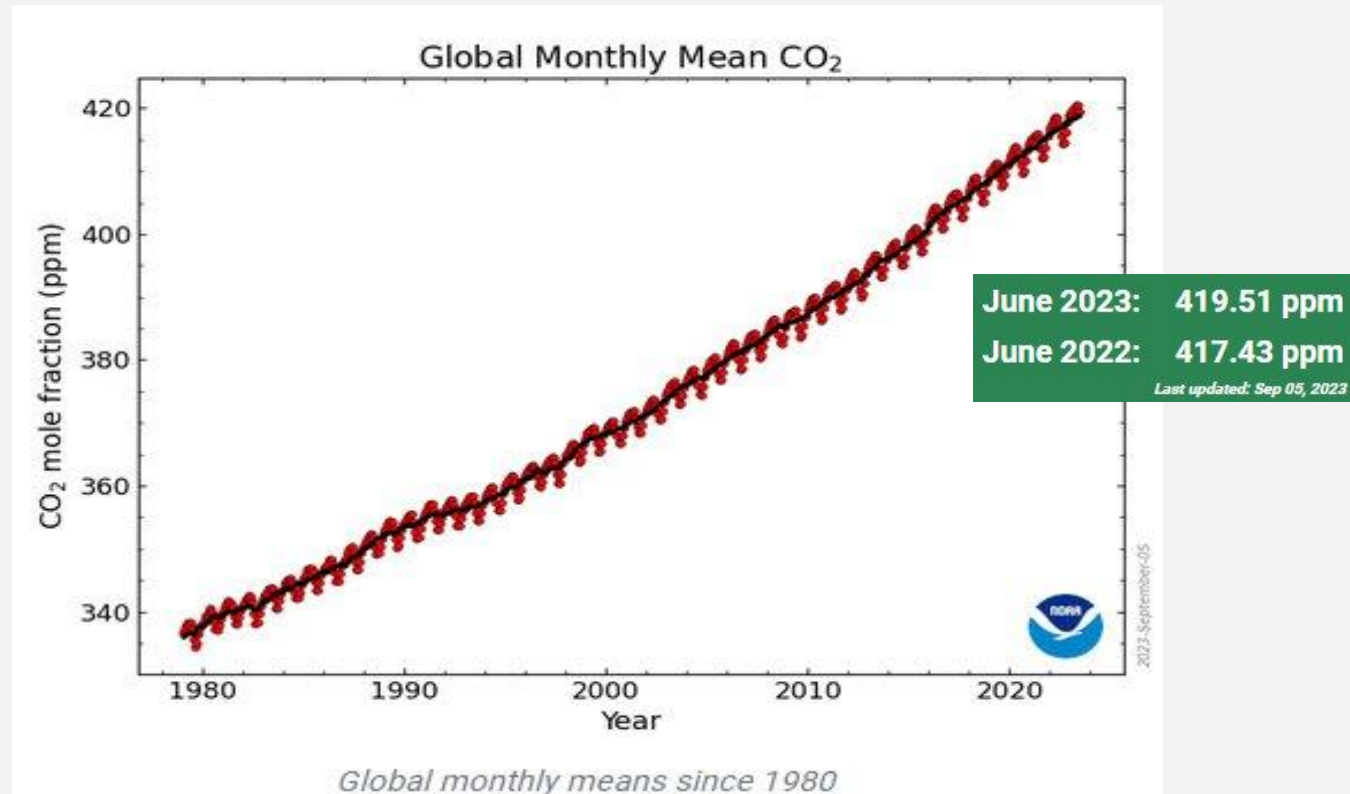
Aquecimento global



Global Monitoring Laboratory

Earth System Research Laboratories

<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>



“Global atmospheric concentrations of carbon dioxide, methane and nitrous oxide have increased markedly as a result of human activities since 1750...” IPCC 2007

Alterações climáticas



Sismo de 4,6 na zona do Atlas em Marrocos, setembro 2023



Cheias na Libia, setembro 2023

Alerta! O número de refugiados do clima está a crescer.

ISA

Conceitos ODS

RESOLUÇÕES

Objectivos de desenvolvimento sustentável ODS (UN)

Agenda 2030 para o Desenvolvimento sustentável.



<https://www.unccd.int/land-and-life/sustainable-development-goals/overview>

RESOLUÇÕES

Os Objectivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) ou Objectivos Globais são um conjunto de dezassete objectivos interligados concebidos para servir como um “plano partilhado para a paz e a prosperidade para as pessoas e para o planeta, agora e no futuro”.

Os 193 Estados membros da ONU (incluindo o Brasil), comprometeram-se a adaptar esta agenda, que é considerada a mais ambiciosa da história.

Os ODS são planos de ação global para:

- ✓ oferecer educação de qualidade
- ✓ eliminar a pobreza extrema e a fome
- ✓ Proteger o planeta
- ✓ Promover a paz
- ✓ Promover a inclusão

Isto até 2030!

Por exemplo, cada Instituição, grupo de pessoas, etc deverá contribuir para atingir estas metas.

[Ex: https://www.isa.ulisboa.pt/files/cg/pub/ISA-ULisboa_Relatorio_Sustentabilidade_Ambiental_2019.pdf](https://www.isa.ulisboa.pt/files/cg/pub/ISA-ULisboa_Relatorio_Sustentabilidade_Ambiental_2019.pdf)

ISA

Conceitos Bioeconomia

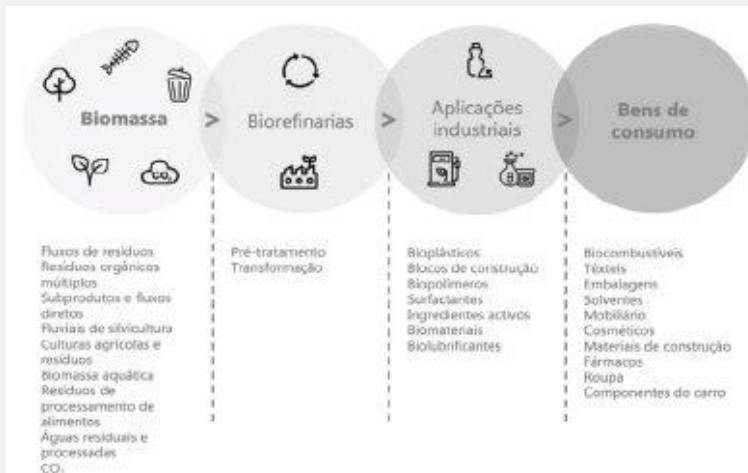
BIOECONOMIA

“A Bioeconomia é a transição industrial global da utilização sustentável dos recursos renováveis (aquáticos e terrestres) em energia, produtos intermédios e produtos finais, para obter benefícios económicos, ambientais, sociais e nacionais (Golden and Handfield, 2014)”.

A bioeconomia depende de novos modelos económicos sustentáveis, através de sinergias entre vários agentes de inovação:

- ✓ empresas e território
- ✓ inovação e indústria
- ✓ produção e energia
- ✓ agricultura e consumo

De forma a solucionar problemas ambientais e revitalizar a economia



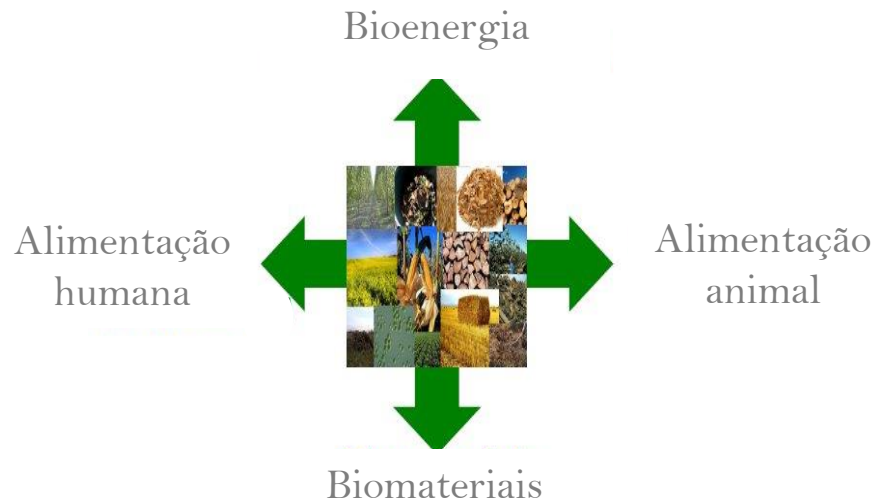
BIOECONOMIA

competição

bioeconomia

Integração

Há competição entre os diferentes fins para qual a biomassa se destina



Problemática da disponibilidade de biomassa

Usos da biomassa, em particular a relação *Alimentação vs. Energia*

ISA

Conceitos Economia circular

ECONOMIA CIRCULAR – PAPEL DA EU

Plano de ação para a economia circular:

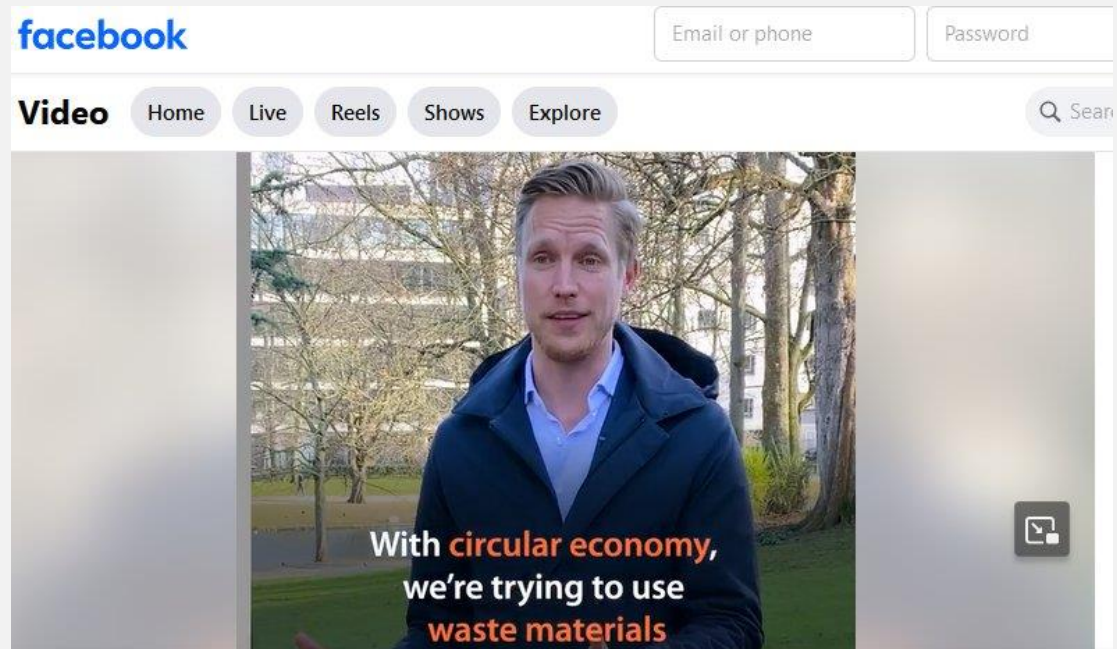
https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en

Relatório aprovado pelos eurodeputados sobre a economia circular

https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2021-0040_PT.html

Entrevista a Jan Huitema (Países Baixos)

<https://www.facebook.com/europeanparliament/videos/253592193041960/>



ECONOMIA CIRCULAR

A economia circular é um modelo de produção e de consumo que envolve a partilha, o aluguer, a reutilização, a reparação, a renovação e a reciclagem de materiais e produtos existentes, enquanto possível => aumento do ciclo de vida dos produtos e redução do desperdício.

Quando um produto chega ao fim do seu ciclo de vida, os seus materiais são mantidos dentro da economia sempre que possível graças à reciclagem.

E podem, deste modo, ser utilizados uma e outra vez, o que permite criar mais valor.



Fases do modelo de economia circular

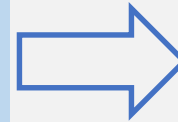
ECONOMIA CIRCULAR

Economia circular *vs.* Modelo tradicional (“produz-utiliza-deita fora”)



Grandes quantidades de materiais a baixo preço e de fácil acesso e com consumo de muita energia.

Os produtos estão “programados” para ter um tempo de vida curto.



período de vida útil limitado de modo a incitar o consumidores a comprá-los outra vez.

O Parlamento Europeu têm vindo a pedir medidas, para alterar isto.

ECONOMIA CIRCULAR - BENEFÍCIOS

Proteção do ambiente

- ✓ Reutilizar e reciclar os produtos => retardar o uso dos recursos naturais, reduzir a perturbação das paisagens e dos habitats e ajudar a limitar a perda de biodiversidade.
- ✓ Redução da emissão anual total de gases com efeito de estufa (GEE). Dados da Agência Europeia do Ambiente:
 - Fase de produção => 9,1% emissões GEE
 - Gestão de resíduos => 3,3% emissões GEE
- ✓ Criar produtos mais eficientes e sustentáveis desde o início => ajuda a reduzir o consumo de energia e recursos (cerca de 80% do impacto ambiental de um produto é na fase de produção).
- ✓ Consumo de produtos que podem ser reutilizados, atualizados e reparados => reduziria a quantidade de resíduos. As embalagens constituem um problema: em média, cada europeu 180 kg de resíduos de embalagens por ano.



Reduzir as embalagens e melhorar a sua conceção para promover a reutilização e a reciclagem.

ECONOMIA CIRCULAR - BENEFÍCIOS

Reduzir dependência de matérias primas

- ✓ A população mundial está a aumentar => aumento da procura de matérias-primas (mas a oferta é limitada).
- ✓ A UE é dependente de outros países para obterem as suas matérias-primas. Segundo o Eurostat, a UE importa cerca de metade das matérias-primas que consome (triplicaram as importações desde 2002, ainda que as exportações tb aumentaram, a importação >> exportações)
- ✓ A reciclagem de matérias-primas => redução de riscos associados à oferta, tais como a volatilidade de preços, a disponibilidade e a dependência nas importações.
- ✓ Ex. matérias-primas essenciais, necessárias para a produção de tecnologias que são cruciais para alcançar objetivos climáticos, como as baterias e os motores elétricos.

ECONOMIA CIRCULAR - BENEFÍCIOS

Criar empregos e poupar dinheiro aos consumidores

- ✓ A transição para uma economia circular pode ainda **umentar a competitividade, estimular a inovação, incentivar o crescimento económico e gerar empregos** (cerca de 700 000 postos de trabalho na UE até 2030).
- ✓ **Redesenhar materiais e produtos** para uso circular também pode **impulsionar a inovação** em diferentes sectores da economia.
- ✓ A economia circular também pode **fornecer aos consumidores produtos mais duradouros e inovadores**, com vista a melhorar a qualidade de vida e a permitir-lhes poupar dinheiro a longo prazo.



Produtos inovadores => promover a qualidade de vida e poupança de dinheiro.

ECONOMIA CIRCULAR – PAPEL DA EU

2020: Plano de Ação para a Economia Circular

Neste plano é dada especial atenção a sectores com utilização intensiva de recursos, como o da eletrónica, os plásticos, os têxteis e a construção.

- Produtos mais sustentáveis
- Redução de resíduos
- Consumidores com direito à reparação

2021: foi adoptada uma [resolução sobre o novo plano de ação para a economia circular](#) => medidas adicionais para

- Economia neutra em carbono, sustentável e livre de substância tóxicas
- Regras de reciclagem rigorosas
- Metas obrigatórias para uso e consumo de materiais até 2030

ECONOMIA CIRCULAR – PAPEL DA EU

2022: lançou o 1º pacote de medidas para acelerar a transição para uma economia circular:

- i) promoção de produtos sustentáveis,
- ii) a capacitação dos consumidores para a transição verde,
- iii) revisão do regulamento dos produtos de construção e uma estratégia sobre têxteis sustentáveis.

<https://www.eea.europa.eu/pt/articles/como-tornar-o-consumo-e>

<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/79457/1/4539-5871-2-PB.pdf>

<https://apcergroup.com/pt/noticias-e-destaques/2873/produtos-texteis-sustentaveis-fsc%C2%AE-fsc%C2%AE-a000537-para-alem-do-papel>



Os consumidores já estão alertados para o logo FSC® em etiquetas de roupa, embalagens de (leite, sacos papel), e agora está a ser usada na indústria têxtil (materiais inovadores e sustentáveis para vestuário, têxteis para o lar, como a viscose e a borracha)

ECONOMIA CIRCULAR – PAPEL DA EU

2022: Propôs novas regras em toda a UE no que refere às embalagens:

- i) melhorar a conceção das embalagens (rótulos claros, para promover a reutilização e a reciclagem)
- ii) exigem uma transição para os plásticos de base biológica, biodegradáveis e compostáveis.



Os consumidores têm um papel cada vez mais importante:

- ✓ Escolha de produtos mais sustentáveis
 - ✓ Reciclagem de produtos em fim de vida
 - ✓ Reutilização de produtos
- muito mais tem de ser feito

ISA

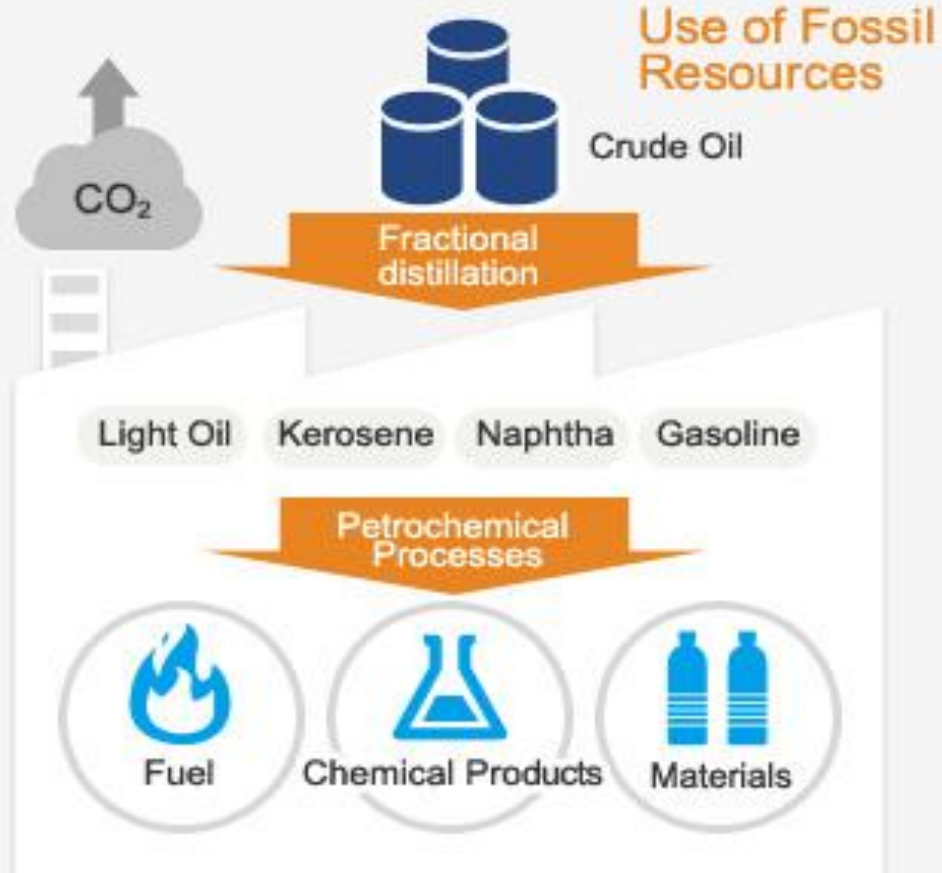
Conceitos Biorrefinaria

BIORREFINARIA

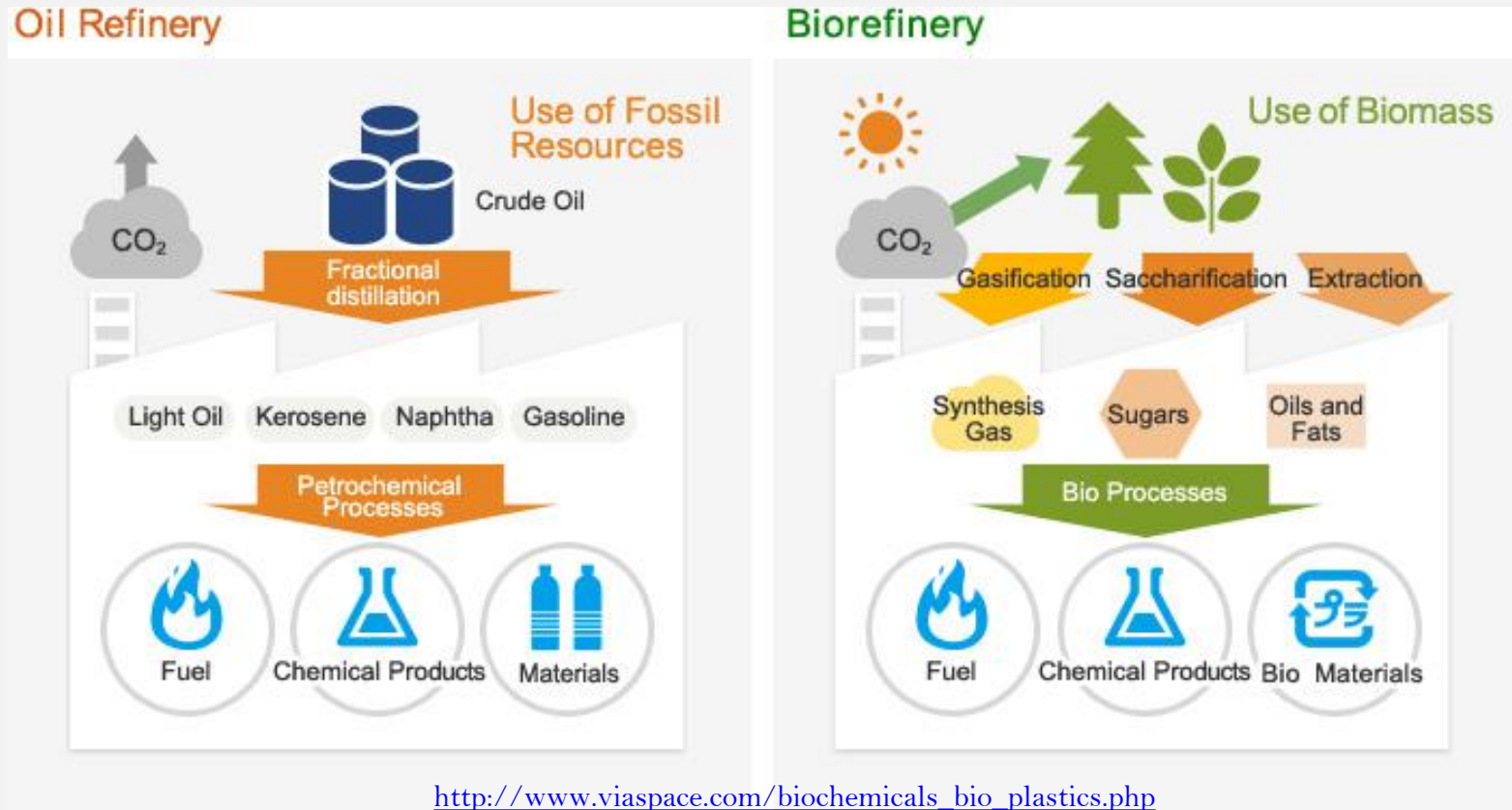
Temos várias questões para resolver

Uma delas é tentar reduzir a nossa dependência do petróleo.

Oil Refinery



Refinarias *vs.* Biorrefinarias



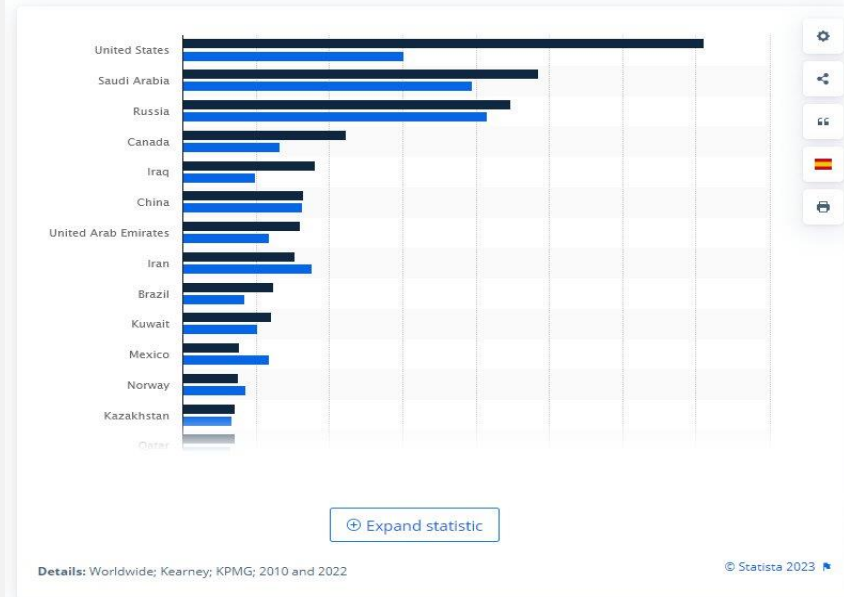
A biomassa é uma alternativa essencial para a nova geração de combustíveis como o bioetanol, biodiesel e o biogás, assim como para a produção de matérias de base biológica (“bio-based materials”).

BIORREFINARIA

Refinarias vs. Biorrefinarias – porquê?

- as reservas de petróleo são finitas => necessitamos de obter energia (e outros produtos) a partir de **recursos renováveis**, como é a biomassa e que estes recursos sejam produzidos de forma **sustentável**
- Uma outra vantagem das biorrefinarias é o facto de se aproveitar vários componentes da biomassa e se poderem produzir vários produtos => **maximização do valor da biomassa** (feedstock)
- Em termos de geopolítica, geralmente os países produtores de petróleo são países com regimes ditatoriais, onde os direitos humanos são diminutos
- As refinarias e seus produtos são muito poluentes (> gases com efeito de estufa, aquecimento global) => mais desastres naturais e alterações climáticas

Oil production worldwide in 2010 and 2022, by select country
(in 1,000 barrels per day)

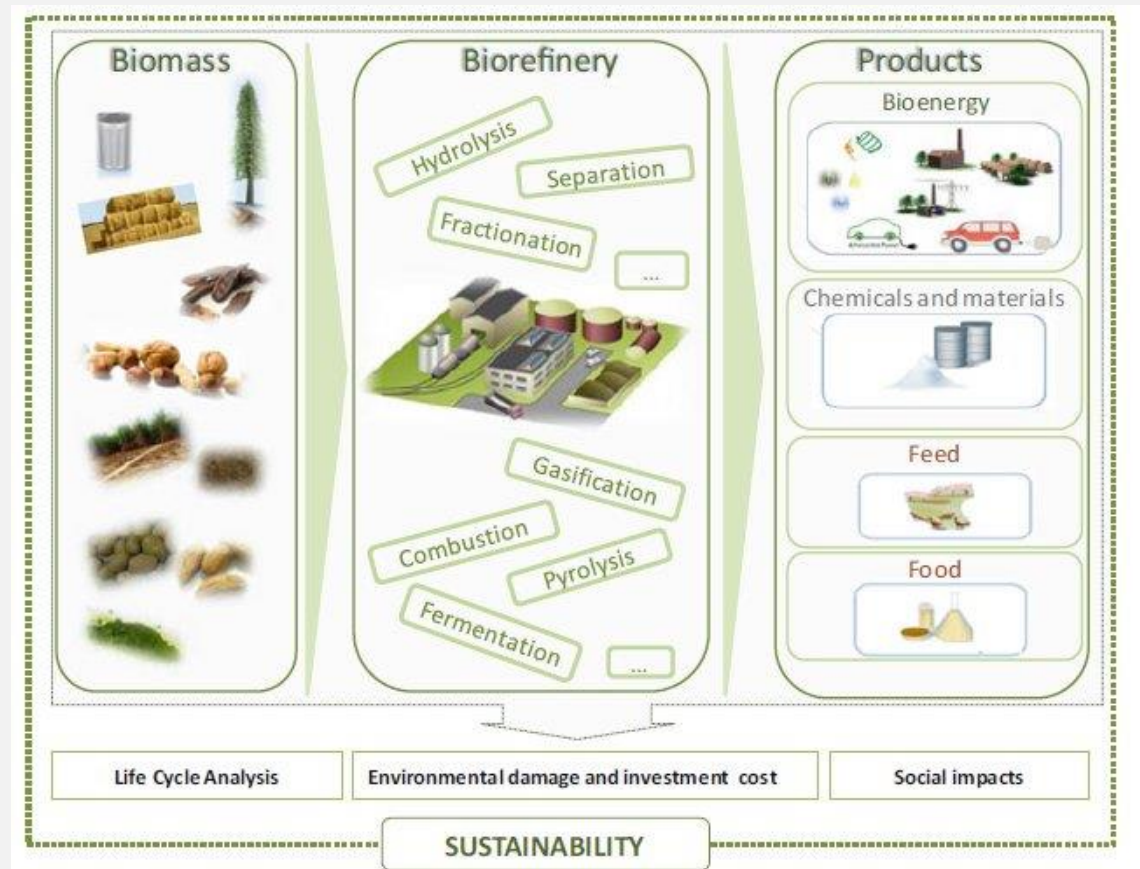


BIORREFINARIA

Biorrefinarias é um termo muito popular desde os anos 90 e que se pode explicar assim:

“Biorrefinarias são estruturas que integram processos de produção de combustíveis, produtos químicos, polímeros e fibras a partir da biomassa (Plackett e Ragauskas 2010, Area 2015)”.

Conceito semelhante ao da refinaria de petróleo, onde uma gama vasta de produtos são convertidos a partir do petróleo.



BIORREFINARIA

Outras definições de Biorrefinarias :

“A Biorrefinaria é um conceito de processo de planta onde a biomassa é convertida e extractada numa gama vasta de produtos valiosos (Kamm et al. 2006)”.


“A Biorrefinaria é uma instalação que integra processos e equipamentos para a conversão da biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos (National Renewable Energy Laboratory NREL, USA)”.

Consultar

- Relatório sobre biorrefinarias (conceito, classificações, relatórios de vários países sobre o que têm vindo a fazer nesta área, tipos de biomassas, processos e plataformas, tipos de produtos), data 2022: <https://task42.ieabioenergy.com/>
- Artigo de opinião: <https://florestas.pt/valorizar/biorrefinarias-da-biomassa-aos-bioprodutos-de-elevado-valor/>

BIORREFINARIA

As biorrefinarias desempenham um papel muito importante no desenvolvimento da bioeconomia porque?

convertem resíduos  em produtos de valor acrescentado
são designadas por Industrias de valor acrescentado

Princípio do **uso em cascata** no quadro de uma economia baseada na biomassa



BIORREFINARIA

Ou seja não existe uma única biorrefinaria, mas sim um espectro de conceitos de biorrefinarias que dependem:

- ✓ da biomassa
- ✓ do processo de extração/separação
- ✓ tecnologias de purificação
- ✓ produtos
- ✓ mercados

O objectivo das biorrefinarias não é só a produção de biocombustíveis, de electricidade e/ou calor (onde apenas uma parte da biomassa é usada). Mas a biomassa pode ser usada para produzir outros biocombustíveis:

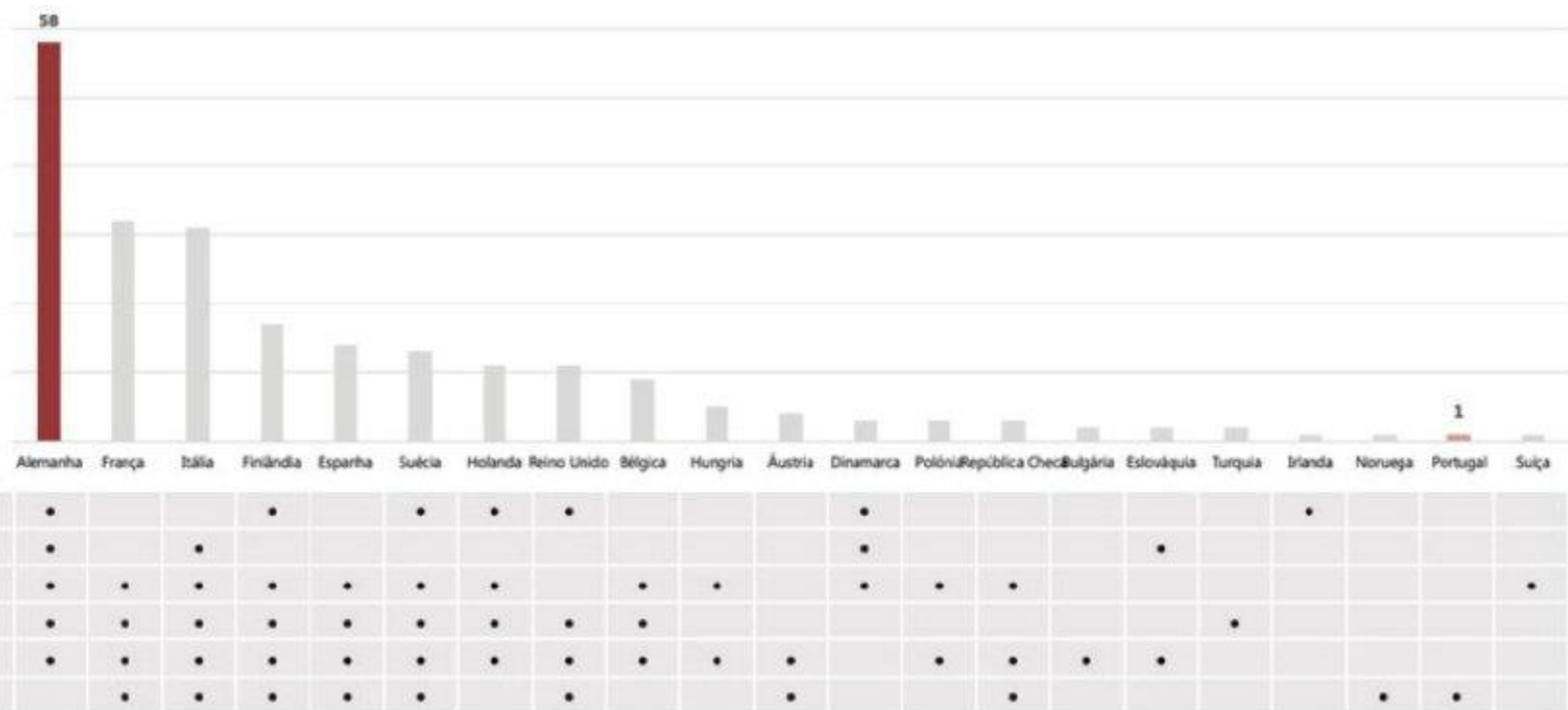
- Sólidos (estilha, pellets, briquetes)
- Líquidos (metanol, etanol, diesel)
- Gasosos (gás de síntese, biogás, hidrogénio)



Ainda enfrentam barreiras comerciais (precisam de incentivos) e tecnológicas

BIORREFINARIA

Situação atual das biorrefinarias



Biorrefinarias na Europa, 2017. Fonte: Bio-based industries Consortium, 2017.

BIORREFINARIA

Em Portugal, foi elaborado um Plano Nacional de Promoção das Biorrefinarias (PNPB) e existe o Laboratório Colaborativo para as Biorrefinarias:



COLAB BIORREF

PESSOAS

SERVIÇOS

PROJETOS

NOTÍCIAS

TRABALHE CONNOSCO

CONTACTOS



COLAB BIORREF

Laboratório Colaborativo para as Biorrefinarias

<https://www.bioref-colab.pt/pt>

É uma associação privada, sem fins lucrativos, cujo principal objetivo é a valorização e transferência de conhecimento científico, tecnologias e inovação no desenvolvimento de biorrefinarias.

20 associados (Academia/Privado)

22 RH qualificados

4 polos (Portalegre, Lx, Aveiro, Matosinhos (sede))

BIORREFINARIA

Plano Nacional de Promoção das Biorrefinarias

✓ inclui a **valorização da biomassa** para: fins **energéticos** e produção de **bioprodutos industriais de valor acrescentado** (obtidos com ou sem processamento bioquímico ou termoquímico de qualquer outra biomassa orgânica).

O sucesso depende: i) da **aplicação de tecnologias avançadas** (technology-push) que façam uso de biomassas residuais, ii) **promovendo**, um aumento exponencial do lado da **procura** (demand push).

Pontos centrais: a **coesão territorial e a valorização do território** => a redução do “fosso de implantação de indústrias de base tecnológica entre o litoral e o interior e **dinamizar o emprego** qualificado e não-qualificado”.

Problemas: foi feita uma análise para determinar o potencial do nosso país, revelou a **falta de conhecimento** como uma das barreiras ao **desenvolvimento destas indústrias**.

BIORREFINARIA

- ✓ A maior parte dos **resíduos** provem do **sector primários**, i.e, de actividades silvícolas, da pesca, cortiça e couro, para serem convertidos nas bioindústrias.

Mas o **uso da biomassa** em Portugal encontra-se como uma medida de baixo valor e pouco rentável.



Devemos de apostar em instituições de investigação e centros de biotecnologia para aumentar significativamente as actividades económicas com base nas bioindústrias, possibilitando o uso de resíduos industriais e florestais, baixando a pegada ecológica e a dependência dos recursos não renováveis.

BIORREFINARIA

Desde **2016**, que o governo português salientou a **necessidade de apostar em biorrefinarias e centrais de biomassa** para a utilização de resíduos florestais na produção de biocombustíveis.

Este modelo daria uma maior segurança na prevenção de incêndios através de uma limpeza efetiva das matas, como uma solução para os resíduos florestais que iria de encontro às alternativas ecológicas no setor dos combustíveis.

Mas ainda está muito por fazer....

BIORREFINARIA

Usar **biomassa**, por si só ainda **não é uma atividade sustentável e circular**, porque os biomateriais processados nem sempre são biodegradáveis e misturá-los com matérias técnicas pode dificultar a sua reciclagem.



É precisamos de continuar a **investigar** para aumentar o conhecimento e a inovação. Mas este potencial só existe nos países mais desenvolvidos, daí que só os países mais ricos têm vindo a apostar nas biorrefinarias.

Na europa as preocupações são dirigidas para as **questões económica e ambientais, investigação, inovação e transição social**, tendo por foco diferentes resíduos:

- Resíduos biológicos
- Biomassa e produtos biológicos

E usando **processos** que respeitem a **sustentabilidade**.

INVESTIGAÇÃO EM NÚMEROS

Clarivate

English ▾ Products

Web of Science™

Search

Sign In ▾

Register

Web of science (WOS) <https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search>

Nº publicações: 12 689

Key-words: biorefinery; outras: biorefineries, biorefinery, integrated biorefineries, lignocellulosics biomass, green biorefinery

Tree map chart (outubro 2023)

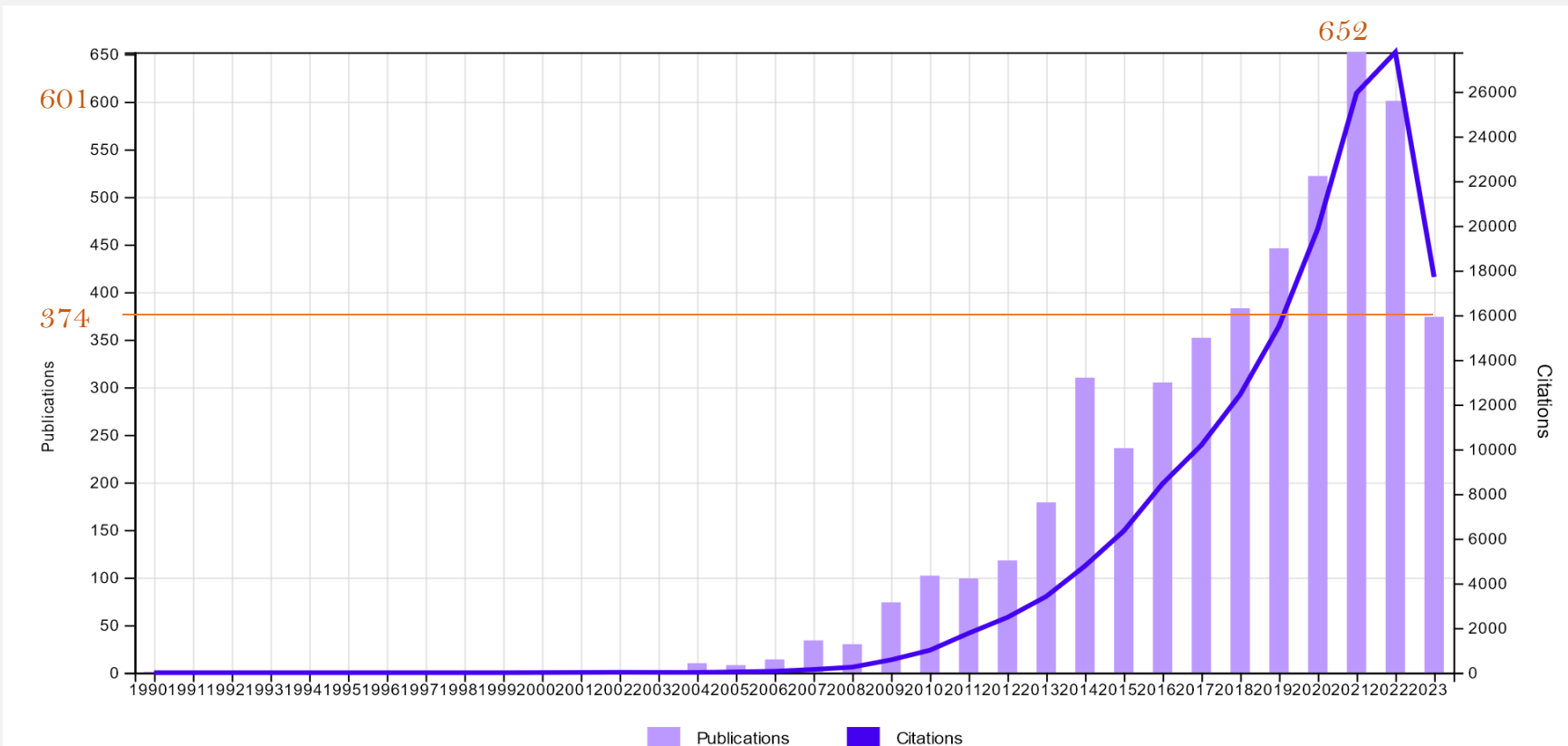


INVESTIGAÇÃO EM NÚMEROS

| Países | Nº publicações |
|----------|----------------|
| USA | 2 126 |
| China | 2 108 |
| Brasil | 1 003 |
| India | 986 |
| Espanha | 977 |
| Portugal | 455 |

Web of science

Distribuição das publicações por anos quando as publicações eram cerca de 4 000 (set/23)



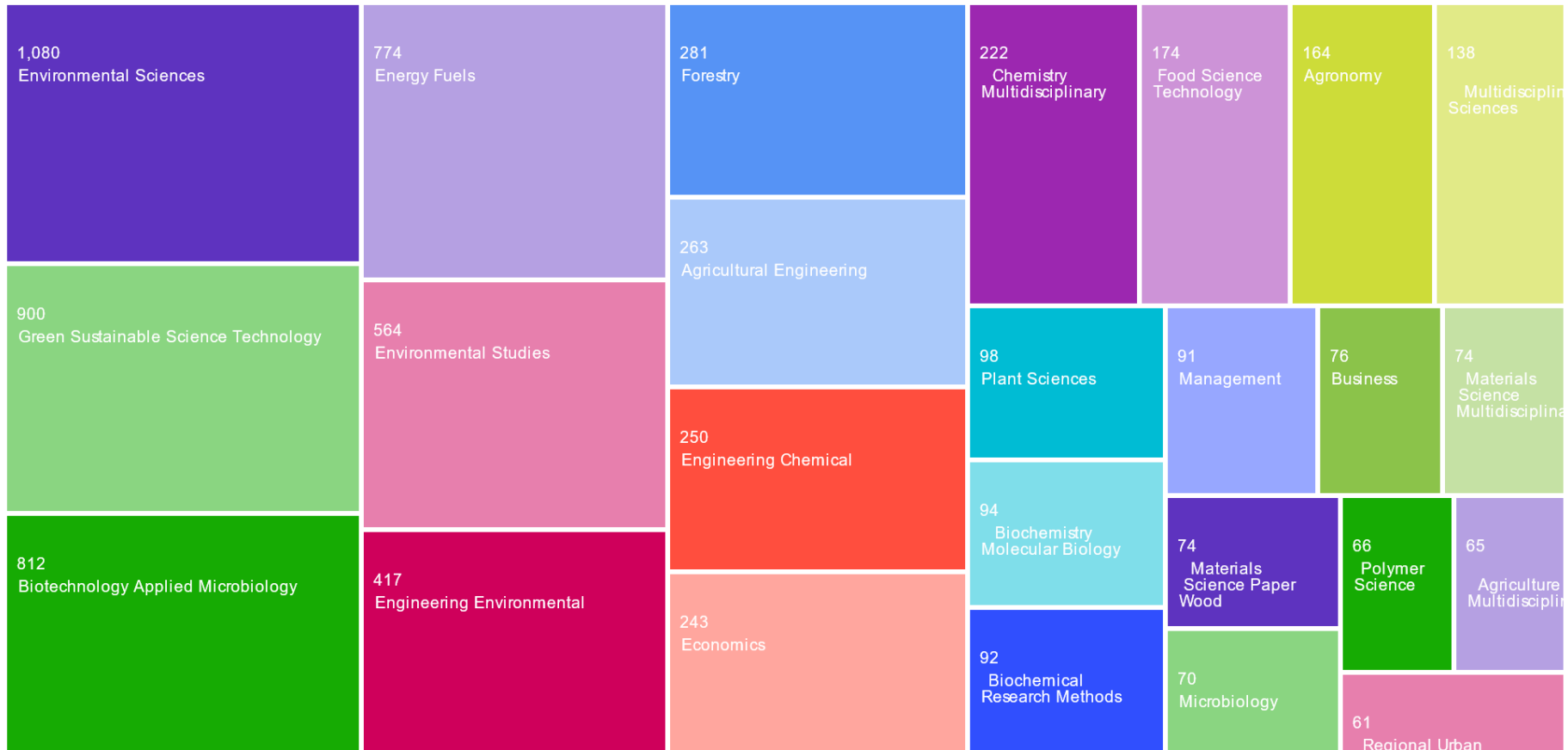
INVESTIGAÇÃO EM NÚMEROS

Web of science

Nº publicações: 4 373

Key-words: bioeconomy, outras palavras: circular economy, blue economy (oceanos), biorefinery, bio-based economy, bio-based products

Tree map chart (outubro 2023)

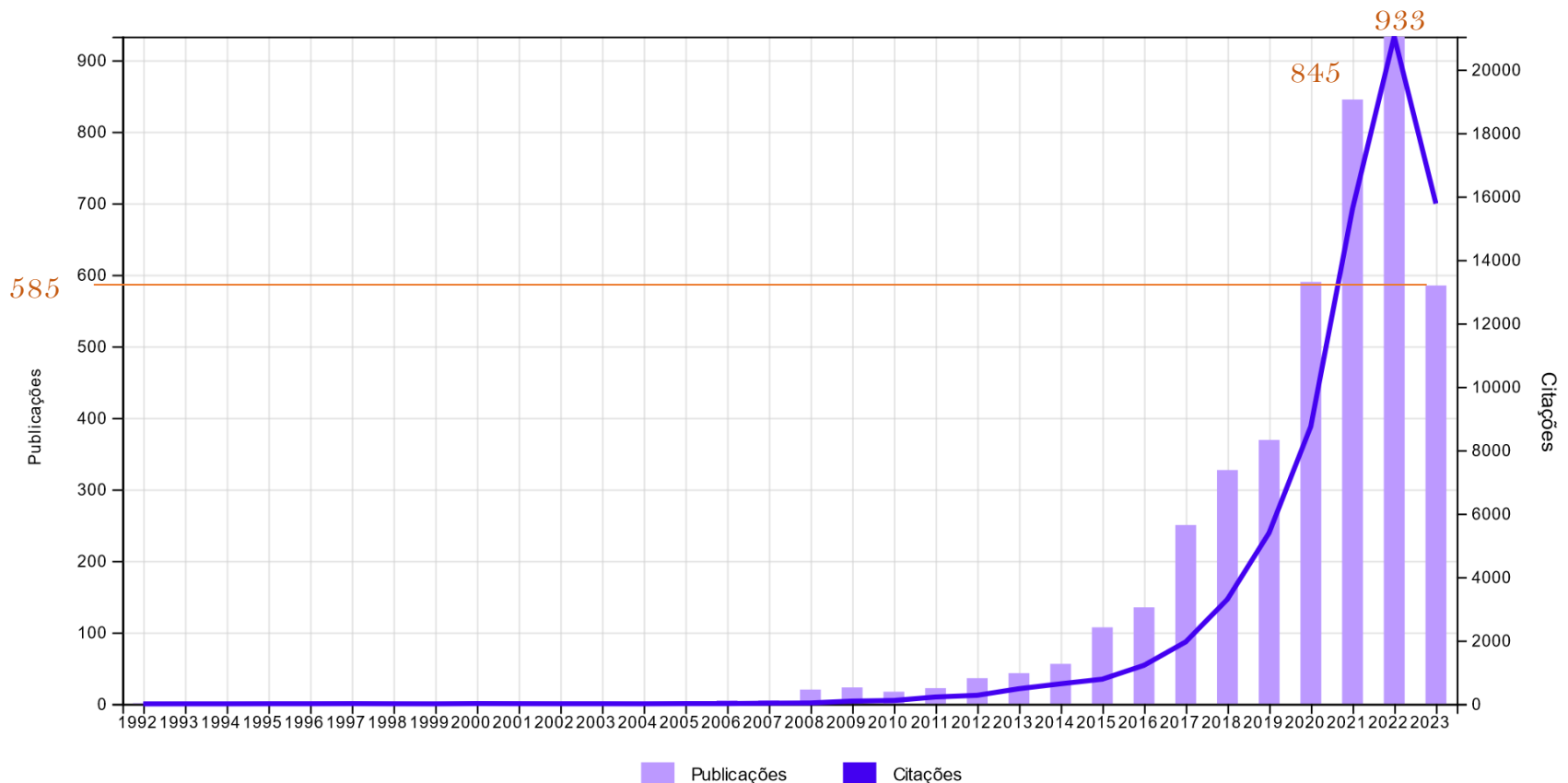


INVESTIGAÇÃO EM NÚMEROS

WOS

Distribuição das publicações por anos

| Países | Nº publicações |
|----------|----------------|
| Alemanha | 682 |
| USA | 470 |
| Itália | 376 |
| Espanha | 359 |
| India | 354 |
| Portugal | 155 |





Enhancing Bioenergy Recovery from Agro-food Biowastes as a Strategy to Promote Circular Bioeconomy

Elizabeth Duarte^{*1}, Rita Fragoso², Nicole Smozinski³, Jorge Tavares⁴

¹Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food, Higher Institute of Agronomy, University of Lisbon, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisbon, Portugal
e-mail: eduarte@isa.ulisboa.pt

²Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food, Higher Institute of Agronomy, University of Lisbon, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisbon, Portugal
e-mail: ritafragoso@isa.ulisboa.pt

³Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food, Higher Institute of Agronomy, University of Lisbon, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisbon, Portugal
e-mail: n.smozinski@gmail.com

ABSTRACT

Agro-food industries produce large amounts of wastes challenging innovative and efficient valorisation strategies promoting the circular bioeconomy concept. Anaerobic digestion technology is an interesting route for bioenergy recovery in the agro-food chain sector. In this work, a simple approach is proposed for assessing energy performance of livestock manure and mixed sewage sludge, as substrate by coupling the potential addition of several agro-food biowastes (co-substrate: fruit and vegetable biowastes, fish canning industry, other manures, coffee wastes, and non-edible crops). The results obtained showed an increase of energy performance indicator ranging from 30 to 250% and 62 to 539%, for livestock manure and mixed sewage sludge, respectively. This conceptual approach for feedstocks promotes the circular bioeconomy as it encourages the stakeholders to a smart use of anaerobic biotechnology at rural-level or urban-level.

KEYWORDS

Anaerobic digestion, Co-digestion, Pre-treatments, Biogas production rate, Specific methane yield, Waste-to-bioenergy, Biowastes management strategy, Sustainable development.

2021, Citações: 12



Article

Delignification of *Cistus ladanifer* Biomass by Organosolv and Alkali Processes

Júnia Alves-Ferreira^{1,2,3,4}, Ana Lourenço^{3,5}, Francisca Morgado¹, Luís C. Duarte¹, Luísa B. Roseiro¹, Maria C. Fernandes^{2,4}, Helena Pereira³ and Florbela Carvalho^{1,*}

¹ LNEG-Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Bioenergia e Biorrefinarias, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal; junia.caturra@cebal.pt (J.A.F.); kika.morgado@imail.com (F.M.); luis.duarte@lneg.pt (L.C.D.); luisa.roseiro@lneg.pt (L.B.R.)

² CEBAL-Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo/Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Apartado 6158, 7801-908 Beja, Portugal; maria.fernandes@cebal.pt

³ CEF-Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, 1349-017 Lisboa, Portugal; analourenco@isa.ulisboa.pt (A.L.); hpereira@isa.ulisboa.pt (H.P.)

⁴ MED-Mediterranean Institute for Agriculture, Environment and Development/CEBAL-Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo, Apartado 6158, 7801-908 Beja, Portugal

* Correspondence: florbela.carvalho@lneg.pt; Tel: +351-21-0924713

Abstract: Residues of *Cistus ladanifer* obtained after commercial steam distillation for essential oil production were evaluated to produce cellulose enriched solids and added-value lignin-derived compounds. The delignification of extracted (CL_{Rest}) and extracted and hydrothermally pretreated biomass (CL_{Rtreat}) was studied using two organosolv processes, ethanol/water mixtures (EO), and alkali-catalyzed glycerol (AGO), and by an alkali (sodium hydroxide) process (ASP) under different reaction conditions. The phenolic composition of soluble lignin was determined by capillary zone electrophoresis and by Py-GC/MS, which was also used to establish the monomeric composition of both the delignified solids and isolated lignin. The enzymatic saccharification of the delignified solids was also evaluated. The ASP (4% NaOH, 2 h) led to both the highest delignification and enzymatic saccharification (87% and 79%, respectively). A delignification of 76% and enzymatic hydrolysis yields of 72% were obtained for AGO (4% NaOH) while EO processes led to lower delignification (maximum lignin removal 29%). The residual lignin in the delignified solids were enriched in G- and H-units, with S-units being preferentially removed. The main phenolics present in the ASP and AGO liquors were vanillic acid and epicatechin, while gallic acid was the main phenolic in the EO liquors. The results showed that *C. ladanifer* residues can be a biomass source for the production of lignin-derivatives and glucan-rich solids to be further used in bioconversion processes.



Citation: Alves-Ferreira, J.; Lourenço, A.; Morgado, F.; Duarte, L.C.; Roseiro, L.B.; Fernandes, M.C.; Pereira, H.; Carvalho, F. Delignification of *Cistus ladanifer* Biomass by Organosolv and Alkali Processes. *Energies* 2021, 14, 1127. <https://doi.org/10.3390/en14041127>

Academic Editor: Sara Pinzi

Received: 12 January 2021
Accepted: 11 February 2021
Published: 20 February 2021

Keywords: biorefinery; enzymatic hydrolysis; glucan-enriched solids; lignin-derived products; analytical pyrolysis; rock-rose

2021, Citações: 15

Article

The Identification of New Triterpenoids in *Eucalyptus globulus* Wood

Ana Lourenço ¹, António Velez Marques ^{1,2,*} and Jorge Gominho ¹

¹ Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal; analourenco@isa.ulisboa.pt (A.L.); jgominho@isa.ulisboa.pt (J.G.)

² Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

* Correspondence: antonio.velez@isel.pt

Abstract: Eight polyhydroxy triterpenoid acids, hederagenin, (4 α)-23-hydroxybetulinic acid, maslinic acid, corosolic acid, arjunolic acid, asiatic acid, caulophyllogenin, and madecassic acid, with 2, 3, and 4 hydroxyl substituents, were identified and quantified in the dichloromethane extract of *Eucalyptus globulus* wood by comparing their GC-retention time and mass spectra with standards. Two other triterpenoid acids were tentatively identified by analyzing their mass spectra, as (2 α)-2-hydroxybetulinic acid and (2 α ,4 α)-2,23-dihydroxybetulinic acid, with 2 and 3 hydroxyl substituents. Two MS detectors were used, a quadrupole ion trap (QIT) and a quadrupole mass filter (QMF). The EI fragmentation pattern of the trimethylsilylated polyhydroxy structures of these triterpenoid acids is characterized by the sequential loss of the trimethylsilylated hydroxyl groups, most of them by the retro-Diels-Alder (rDA) opening of the C ring with a π -bond at C12-C13. The rDA C-ring opening produces ions at m/z 320 (or 318) and m/z 278 (or 277, 276, 366). Sequential losses of the hydroxyl groups produce ions with m/z from $[M - 90]$ to $[M - 90 \cdot y]$, where y is the number of hydroxyl substituents present (from 2 to 4). Moreover, specific cleavage in ring E was observed, passing from m/z 203 to m/z 133 and conducting other major fragments such as m/z 189.

Keywords: extractives; pentacyclic triterpenoids; oleanane triterpenes; ursane triterpenes; triterpene distribution; GC-MS; ion trap; biorefinery

Citation: Lourenço, A.; Marques, A.V.; Gominho, J. The Identification of New Triterpenoids in *Eucalyptus globulus* Wood. *Molecules* **2021**, *26*, 3495. <https://doi.org/10.3390/molecules26123495>

2021, Citações: 5

BIORREFINARIA

A biorrefinaria para a produção de biocombustíveis é muito complexa, porquê?

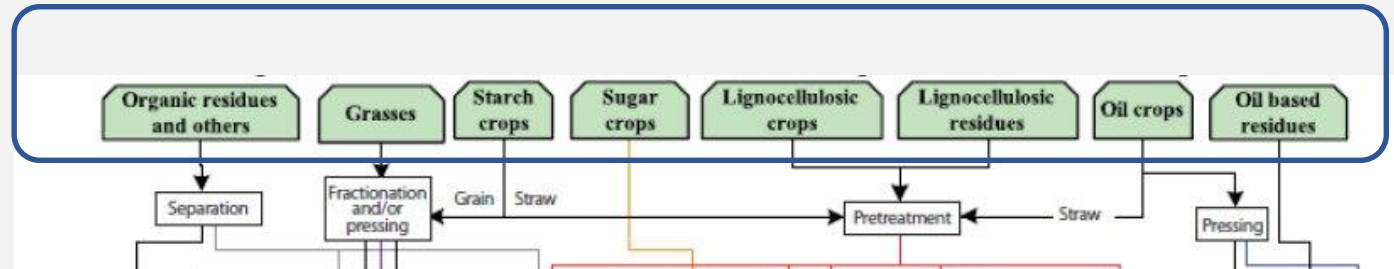
Diferentes biomassas



BIORREFINARIA

A biorrefinaria para a produção de biocombustíveis é muito complexa, porquê?

Diferentes biomassas



Diferentes processos
(fracionamentos, pre-
tratamentos, ...)

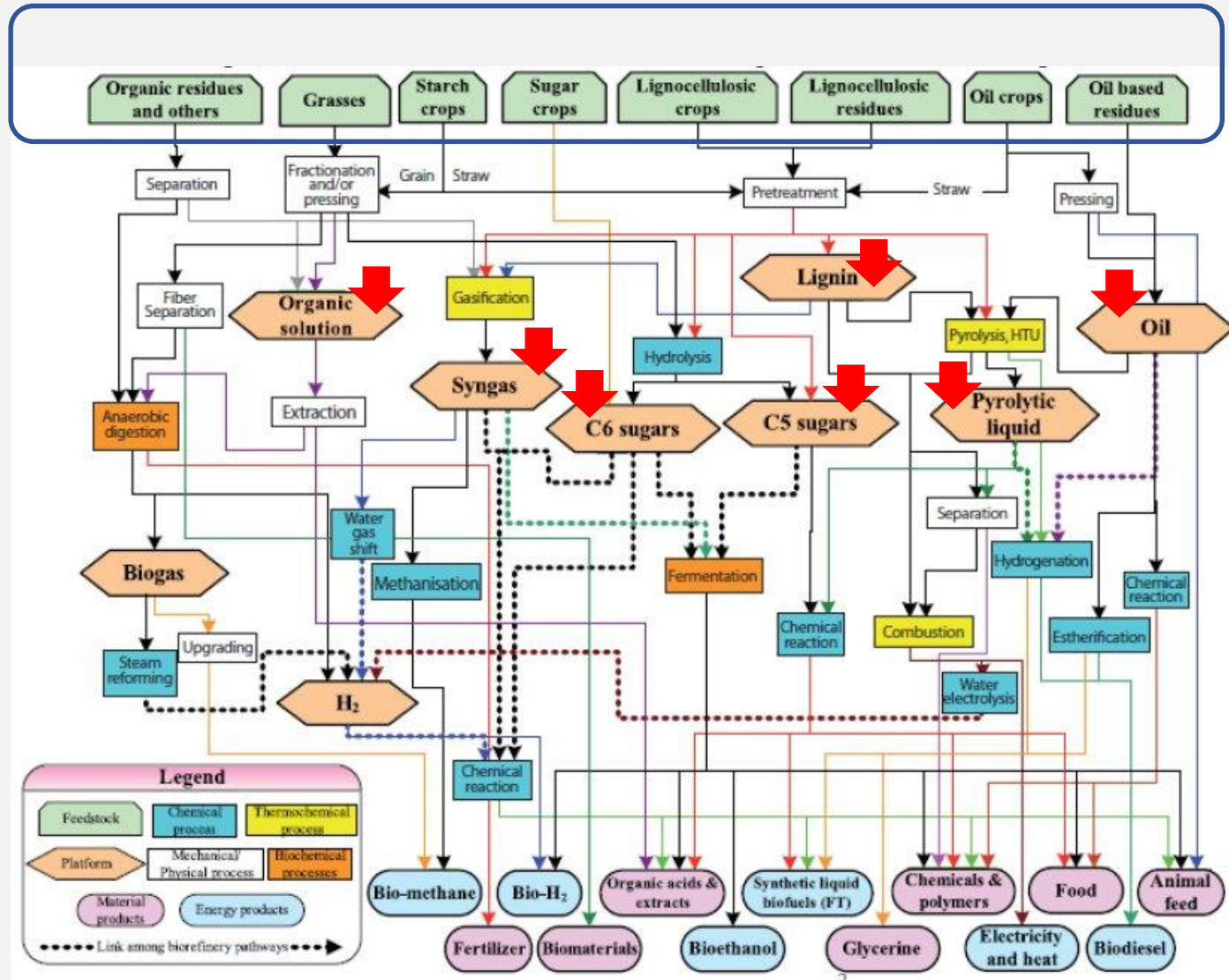
BIORREFINARIA

A biorrefinaria para a produção de biocombustíveis é muito complexa, porquê?

Diferentes biomassas

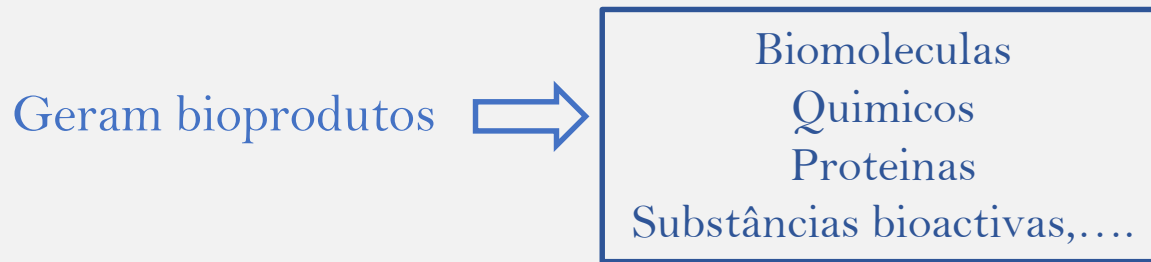
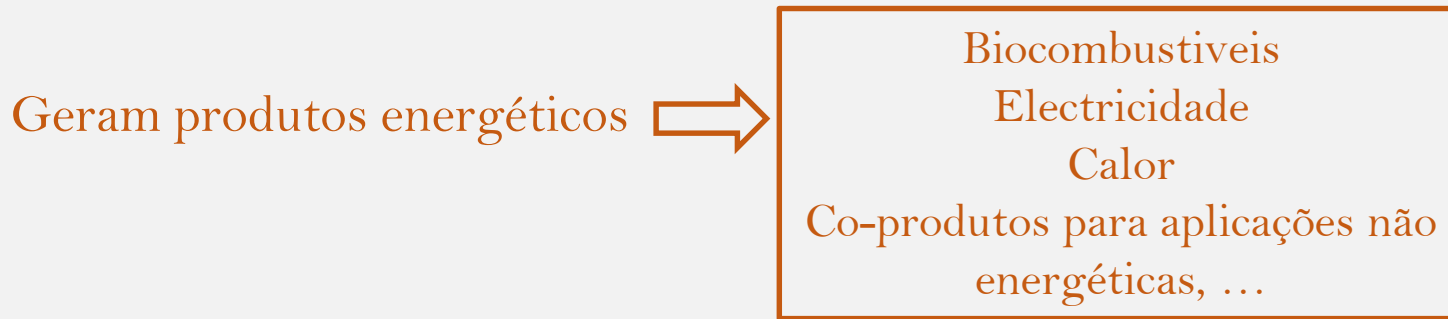
Diferentes processos
(fracionamentos, pre-
tratamentos, ...)

Diferentes produtos
(biogás, lenhina,
óleos, açúcares..)



BIORREFINARIA

As biorrefinarias são unidades industriais multiprodutos:



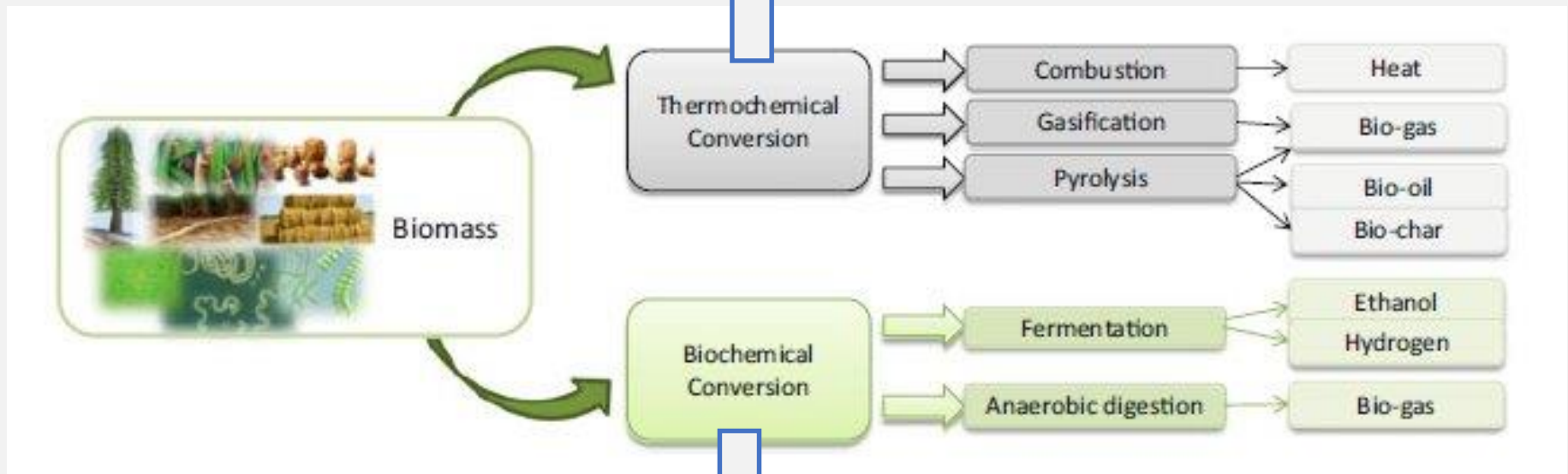
Tudo a partir da biomassa!

A large yellow five-pointed star is positioned to the right of the text 'Tudo a partir da biomassa!'.

BIORREFINARIA

Biorrefinarias podem ser constituídas por plataformas bioquímicas ou termoquímicas (Area 2015).

- ✓ Tratamento da biomassa a **elevadas temperaturas** (com ou sem oxigénio)
- ✓ Aproveitamento energético direto mas os produtos finais requerem processos de *cracking* catalítico



[Ferreira 2017]

- ✓ Tratamento da biomassa por métodos **químicos ou enzimáticos**
- ✓ Passos: i) fracionamento da biomassa, 2) purificação do sólido, 3) separação da fração líquida e sua purificação; 4) produção de sub-produtos.

BIORREFINARIA

Questões importantes:

✓ Disponibilidade da biomassa e proveniência

- Material orgânico proveniente de plantas, animais e microrganismos
- Produtos, sub-produtos, resíduos e restos da agricultura, silvicultura e indústrias afins
- Gases e líquidos recuperados a partir da decomposição de matéria orgânica não fossilizada e biodegradável



BIORREFINARIA

Em Portugal, dispomos de **biomassa de várias origens** (florestal, agrícola, agroindustrial e resíduos urbanos biodegradáveis (ex. para compostagem). Em termos de biomassa de origem natural podemos incluir os matos.

Principais biomassas residuais disponíveis para as biorrefinarias que não competem com a alimentação:

| | FLORESTAL | AGRÍCOLA | RESÍDUOS URBANOS |
|------------------------------|---|--|---|
| NORTE | <ul style="list-style-type: none">. Matos. Resíduos de pinheiro bravo. Resíduos verdes herbáceos. Resíduos de eucalipto | <ul style="list-style-type: none">. Podas de vinha. Sobrantes de milho | <ul style="list-style-type: none">. Resíduos urbanos biodegradáveis não valorizados |
| CENTRO | <ul style="list-style-type: none">. Matos. Resíduos de pinheiro bravo. Resíduos verdes herbáceos. Resíduos de eucalipto | <ul style="list-style-type: none">. Podas de vinha. Sobrantes de milho. Podas de árvores de fruto | |
| ÁREA METROPOLITANA DE LISBOA | <ul style="list-style-type: none">. Resíduos de verdes herbáceos. Resíduos de sobreiro. Eucalipto | <ul style="list-style-type: none">. Podas de vinha. Sobrantes de milho. Palha de arroz | <ul style="list-style-type: none">. Resíduos urbanos biodegradáveis não valorizados |
| ALENTEJO | <ul style="list-style-type: none">. Matos. Resíduos de sobreiro. Eucalipto | <ul style="list-style-type: none">. Podas de vinha. Sobrantes de milho. Podas de oliveira. Palha de arroz | |
| ALGARVE | <ul style="list-style-type: none">. Matos. Podas de árvores de fruto. Resíduos de verdes herbáceos. Resíduos de pinheiro manso. Resíduos de eucalipto | <ul style="list-style-type: none">. Polpa de citrinos | <ul style="list-style-type: none">. Resíduos urbanos biodegradáveis não valorizados |

BIORREFINARIA

“A biomassa é um recurso renovável, mas finito para as diferentes cadeias de valor que competem entre si, é fundamental que a sua utilização seja efetuada de forma sustentável tendo por base uma utilização em cascata e os princípios da economia circular.”

BIOMASSA FLORESTAL

Mais adequada para ser usada em biorrefinarias é a biomassa associada aos sistemas:

- ✓ silvo-lenhosos (pinheiro-bravo e eucalipto),
- ✓ agro-silvo-pastoris (montados se sobro e azinho e soutos)

No norte e centro, a biomassa proveniente de matos ou subcoberto vegetal é a mais potencial

BIOMASSA AGRÍCOLA

Sector pouco desenvolvido do ponto de vista de uso da biomassa residual, mas há potencial para aproveitamento (ex. podas de oliveira, vinha e arvores de fruto, sobrantes de milho, etc).

Limitação: sazonalidade, diversidade de biomassas, densidade, custos de recolha e transporte.

Não esquecer: equilíbrio biológico do ecossistema (fertilidade de solo, etc)

RESIDUOS URBANOS

Portugal ainda pode melhorar muito relativamente a este assunto. Tendo em conta os resíduos de carácter biodegradável, estimou-se um potencial superior a 200 mil toneladas de resíduos disponíveis para valorização energética.

Horizonte 2030: devemos potenciar o crescimento de um mercado assente na valorização de produtos gerados a partir de biomassa => ou seja “as aplicações de maior valor terão prioridade no uso da biomassa, sendo que todos os componentes da biomassa, deverão ser efetivamente valorizados em cascata originando produtos finais no sentido decrescente do seu valor acrescentado” (LNEG, 2017).

Quantidade de biomassa residual estimada

| NUTS II | FONTE DE BIOMASSA | QUANTIDADE (TON/ANO) |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| NORTE | . Matos | 373 979 |
| | . Podas de vinha | 332 879 |
| | . Sobrantes de milho | 174 055 |
| | . Res. Pinheiro Bravo | 168 548 |
| | . Res. verdes herbáceos | 100 000 |
| | . Res. Eucalipto | 82 401 |
| CENTRO | . RUB não valorizados | 79 818 |
| | . Sobrantes de milho | 408 086 |
| | . Matos | 342 613 |
| | . Res. Pinheiro Bravo | 331 474 |
| | . Podas de vinha | 259 819 |
| | . Podas de árvores de fruto | 254 972 |
| ÁREA METROPOLITANA DE LISBOA | . Res. Eucalipto | 216 733 |
| | . Res. verdes herbáceos | 100 000 |
| | . Podas de vinha | 79 337 |
| | . Sobrantes de milho | 62 979 |
| | . Res. verdes herbáceos | 52 000 |
| | . Palha de arroz | 34 005 |
| ALENTEJO | . Matos | 24 041 |
| | . RUB não valorizados | 9 985 |
| | . Res. Eucalipto | 9 108 |
| | . Sobrantes de milho | 768 791 |
| | . Podas de vinha | 296 102 |
| | . Podas de oliveira | 188 063 |
| ALGARVE | . Res. Sobreiro | 130 442 |
| | . Matos | 129 611 |
| | . Palha de arroz | 128 955 |
| | . Res. Eucalipto | 124 432 |
| | . Matos | 155 126 |
| | . Podas de árvores de fruto | 148 710 |
| | . Res. verdes herbáceos | 100 000 |
| | . RUB não valorizados | 24 476 |
| | . Res. Pinheiro Manso | 17 820 |
| | . Res. Eucalipto | 15 246 |
| | . Polpa de citrinos | 12 317 |

BIORREFINARIA

Portugal tem potencial para a aplicação de biorrefinarias, porque a quantidade de resíduos gerados pelos sectores chave da economia portuguesa é suficiente para apostar na expansão para grande escala.

Mas existem limitações:

- ✓ Localização dos produtores => espalhados pelo país
- ✓ Falta de políticas que suportem as bioeconomias e a economia circular

| | | |
|---|---|---|
| Industria agro-alimentar Maior industria transformadora em termos de PIB, e o segundo em emprego | Industrias de produtos de couro É considerada tradicional, existe no norte, 1900 empresas e 45 000 trabalhadores. Produz 0,1-0,2 Kg de resíduos de couro contaminados com metais pesados para cada par de calçado. Em 2016: 81 mil milhões de pares exportados => 8 milhões de toneladas de resíduos | Industria química e petro-química Em Portugal temos as empresas internacionais DOW, Repasol, Solvay e Fertiberia. 3 que se destacam: CUF (produtos químicos) ARTPLAN PTA (ácido tereftálico) IBEROL (produção derivados de cereais para biodiesel, bagaço e óleos vegetais) |
| Industria da madeira e da cortiça Portugal está em destaque: 49% produção a nível mundial. Industrias de construção também incluídas, especialmente no norte. | Industrias de pasta para papel (P&P) Mais de 1/3 do país são florestas exploradas, a silvicultura e as cadeias de valor são muito importantes. em 2014: valor da produção florestal foi de 1 193 milhões €, com a madeira a representar 25,5% e cortiça 18,5%. As industrias de P&P processam 7 milhões m ³ de madeira/ano => eucalipto mais usado. Estas empresas produzem 5% energia total a partir da biomassa. | |

Oportunidades vs. fraquezas Matérias-primas

✓ Biomassa agro-florestal compete para diferentes usos finais e o potencial para novas cadeias de valor é incerto

✓ Conhecimento nacional sobre o desenvolvimento de cadeias de valor a partir de resíduos é muito fraco, excepto no caso da P&P

✓ Fração orgânica dos RU (resíduos urbanos) é pouco explorada => não há promoção eficaz da economia circular

✓ Indústria de pellets ainda é baseada maioritariamente em madeira de rolaria => é negativo para a sustentabilidade dos recursos florestais

✓ Precisamos de mais estudos para identificar as biomassas disponíveis por NUTS III e consequente valorização do mundo rural => criar riqueza em novas cadeias de valor

✓ Aumentar as parcerias com empresas/universidades estrangeiras para transferência de knowhow

✓ Aproveitar os RU para produção de bio-metano e introduzir na rede gás natural (GN)

✓ Aumentar as actividades de I&D => promover crescimento sustentável da indústria de pellets

Oportunidades vs. fraquezas

Matérias-primas

- | | |
|---|--|
| ✓ Pouco conhecimento sobre o potencial das culturas energéticas | ✓ Dinamização de modelos de gestão florestal agrupada e articulação entre diferentes actores da cadeia de abastecimento e de logística |
| ✓ Inexistência de mercados locais de biomassa | ✓ Criação de mecanismos ao nível das NUT III que promovam mercados locais de biomassa, através do encontro entre a oferta e a procura |

Oportunidades vs. fraquezas Investigação & Desenvolvimento (I&D)

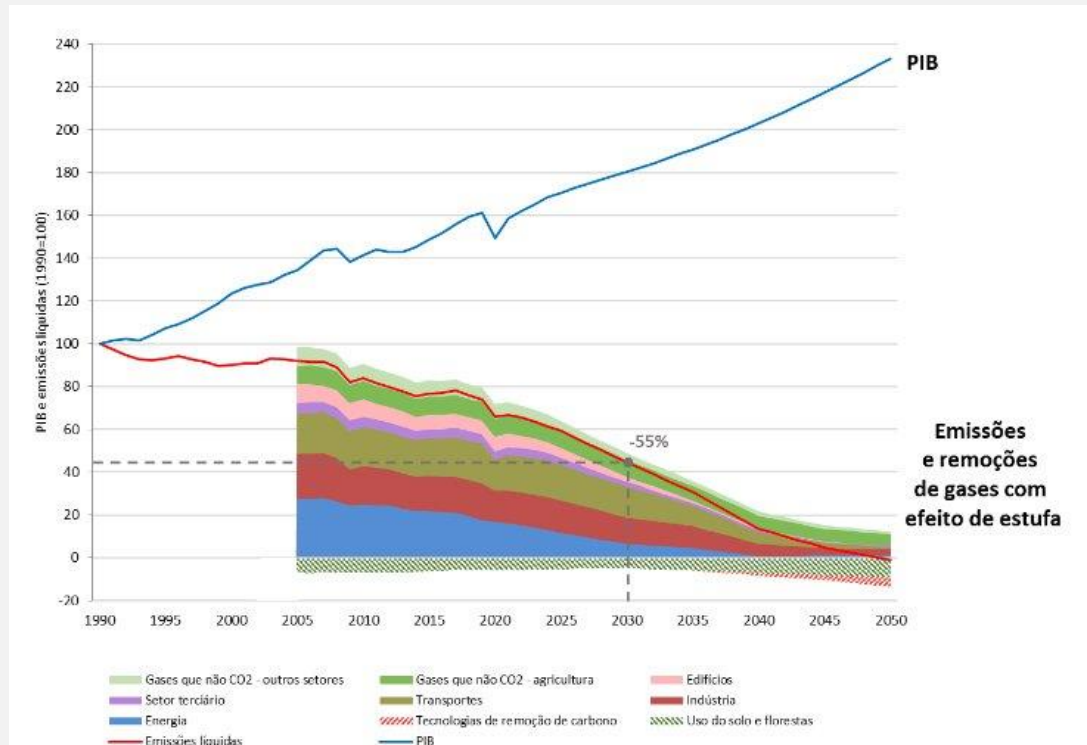
- ✓ É preciso identificar o potencial de exploração da biomassa residual agrícola por NUT III
- ✓ Pouco conhecimento das cadeias logísticas de biomassa a nível local e regional
- ✓ Conhecimento limitado sobre o potencial das culturas energéticas (CE, agrícolas e florestais) em baixo iLuc (*indirect land use change*)
- ✓ Demonstração de tecnologias inovadoras
- ✓ Criação de um sistema de informações com:
 - i) disponibilidade anual e sazonal de biomassa residual agrícola, ii) logística e preços em mercados locais, iii) dados de ciclo de vida das cadeias de valor relevantes
- ✓ Abertura de concursos para projectos nacionais em parceria público-privada para actividades de I&D
- ✓ Realizar estudos regionais e nacionais para avaliar o potencial das CE em baixo iLUC
- ✓ Incentivo à criação de polos de demonstração de tecnologias inovadoras, em Laboratórios de Estado, etc

BIORREFINARIA

✓ Política e iniciativas

Na União Europeia existem planos para atingir a Meta Climática em 2030:

- Redução de pelo menos 40% as emissões de gases com efeitos de estufa
- Pelo menos 32% de energia seja proveniente de recursos renováveis
- Pelo menos 32.5% melhoramento da eficiência energética



https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework_en

Trajetória da UE para a prosperidade econômica e a neutralidade climática (1990-2050)

✓ Política e iniciativas

REGULAMENTOS

✓ Regulamento (UE) 2018/1999 do Parlamento Europeu e do Conselho (11 de dezembro de 2018), relativo à Governança da União da Energia e da Ação Climática, que altera os Regulamentos (CE) n.o 663/2009 e (CE) n.o 715/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, as Diretivas 94/22/CE, 98/70/CE, 2009/31/CE, 2009/73/CE, 2010/31/UE, 2012/27/UE e 2013/30/UE do Parlamento Europeu e do Conselho, as Diretivas 2009/119/CE e (UE) 2015/652 do Conselho, e revoga o Regulamento (UE) n.o 525/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho.

✓ Regulamento (UE) 2018/2000 do Parlamento Europeu e do Conselho (12 de dezembro de 2018), que altera o Regulamento (UE) n.o 516/2014 do Parlamento Europeu e do Conselho no que diz respeito à reautorização dos montantes remanescentes autorizados para apoiar a aplicação das Decisões (UE) 2015/1523 e (UE) 2015/1601 do Conselho ou à afetação desses montantes a outras ações ao abrigo dos programas nacionais

DIRETIVAS

✓ 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](#).

✓ Diretiva (UE) 2018/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018, que altera a Diretiva 2012/27/UE relativa à [eficiência energética](#).

✓ Materias de base-biológica (biobased materials)

Suchbegriff eingeben



Deutsch English



TECNARO - The Biopolymer Company

Home ARBOBLEND® ARBOFILL® ARBOFORM® Applications Company Media Sales and Distribution Contact Terms and Conditions

Data Privacy

ABOUT TECNARO

The company name TECNARO is a synonym for the application of plastics processing technologies for the industrial use of renewable raw materials

Areas of work

THE DEVELOPMENT, PRODUCTION AND SALES

of thermoplastic compounds, composites and blends based on renewable raw materials
Bioplastics and biomaterials

Product groups

ARBOFORM®, ARBOFILL® AND ARBOBLEND®

Special compounds and compounding services

Processing options

INJECTION MOULDING, EXTRUSION,
thermoforming, calendaring, melt spinning, blow moulding, film blowing, 3D printing (FDM)

MATERIALS



ARBOFORM®

ARBOFORM® is made from 100% renewable raw materials and is biodegradable.

(more...)



ARBOFILL®

ARBOFILL® materials are high-quality compounds made from renewable raw materials and plastics. By combining plastic and organic materials, you get aesthetic materials with interesting applications.

(more...)



ARBOBLEND®

Depending on the formula, ARBOBLEND® contains biopolymers such as polyhydroxyalkanates, polyhydroxybutyrate, polycaprolactone, polyester, polylactic acid, lignin, natural resins, natural waxes, natural oils, natural fatty acids, cellulose, organic additives and natural reinforcing fibres.

(more...)

Application areas and series products

CONSTRUCTION - LANDSCAPING - AGRICULTURE



TECHNICAL PARTS



FURNITURE



MUSICAL INSTRUMENTS



TOYS - SPORT AND LEISURE



HOUSEHOLD ITEMS



STATIONERY ITEMS



CLOTHING INDUSTRY



PACKAGING



EXEMPLOS DE BIORREFINARIAS

As indústrias de Pasta para papel



Matéria-prima:

Madeira de eucalipto (*Eucalyptus globulus*)



Produto principal

Pasta de celulose => produtos de impressão e escrita, cartolinas,

Produto secundário

Licor negro (lenhina)

EXEMPLOS DE BIORREFINARIAS

As indústrias de Pasta para papel



Mas para saber se uma biomassa pode ser usada para a produção de pasta tenho de conhecê-la do ponto de vista químico!

ISA

Química

Composição química dos
materiais
lenhocelulósicos

=

Composição química
das paredes
celulares

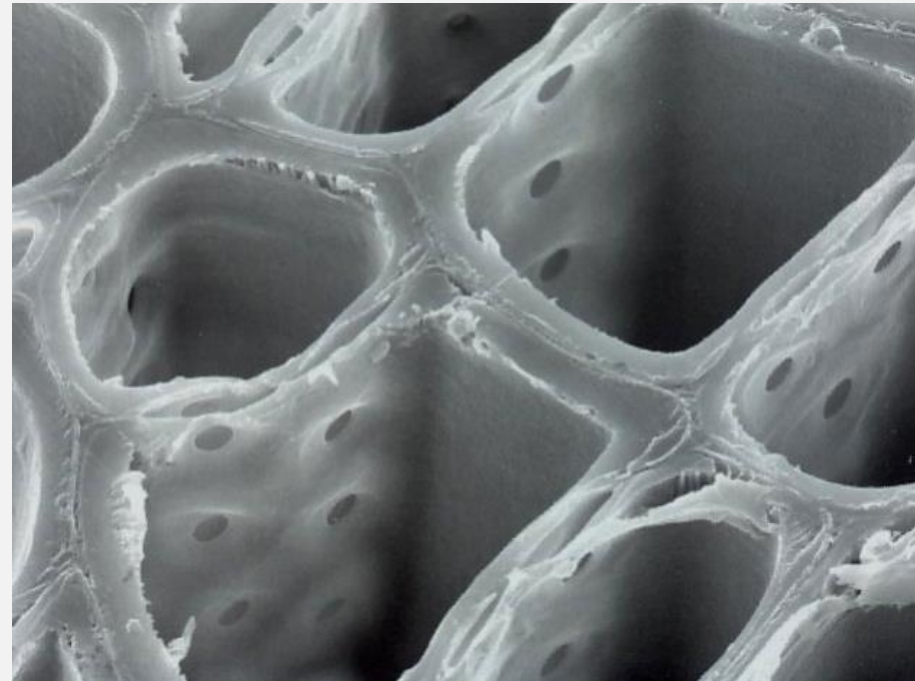
A parede celular é constituída por:

Compostos estruturais:

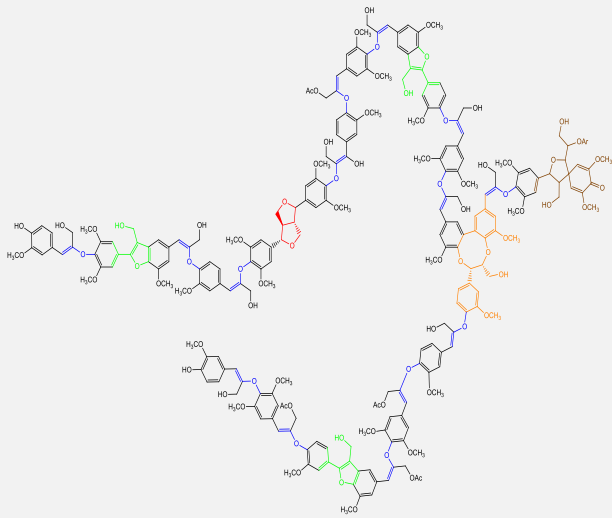
- **Polissacáridos** (celulose e hemiceluloses)
- **Polifenóis** (lenhina)
- **Suberina** (no caso das cascas)

Compostos não estruturais:

- **Extractivos** (orgânicos)
- **Cinzas** (inorgânicos)



COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

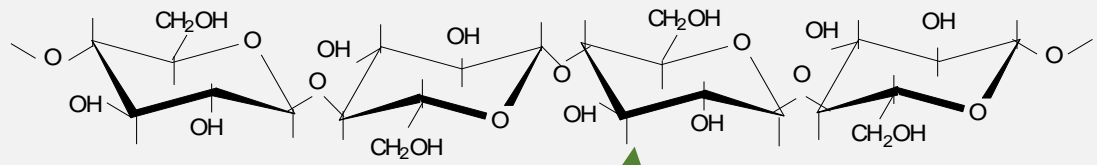


Lenhina: 20-34%



**Segundo maior
componente da
parede celular**

Polímero mais complexo

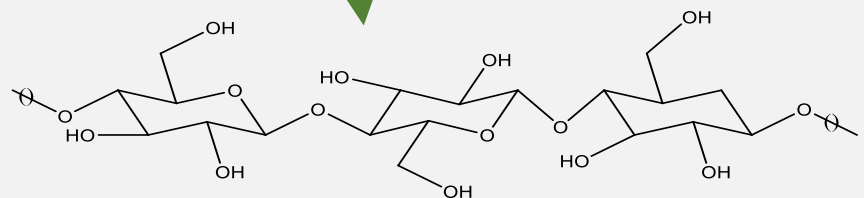


Celulose: 40-50%

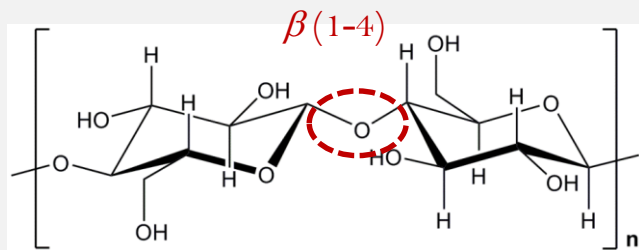


madeira
cascas
caules
tronco
folhas
sementes

Hemiceluloses: 20-30%



Celulose



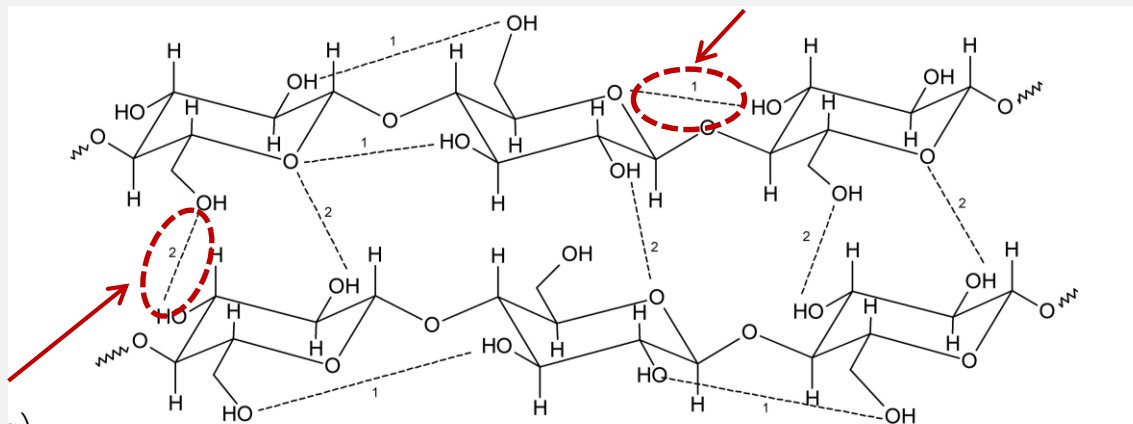
Estrutura da celulose

Molécula linear composta por unidades de glucose (β -D-glucopiranoses) ligadas entre si por ligações éter glicosídicas

//

Ligações pontes de hidrogénio:

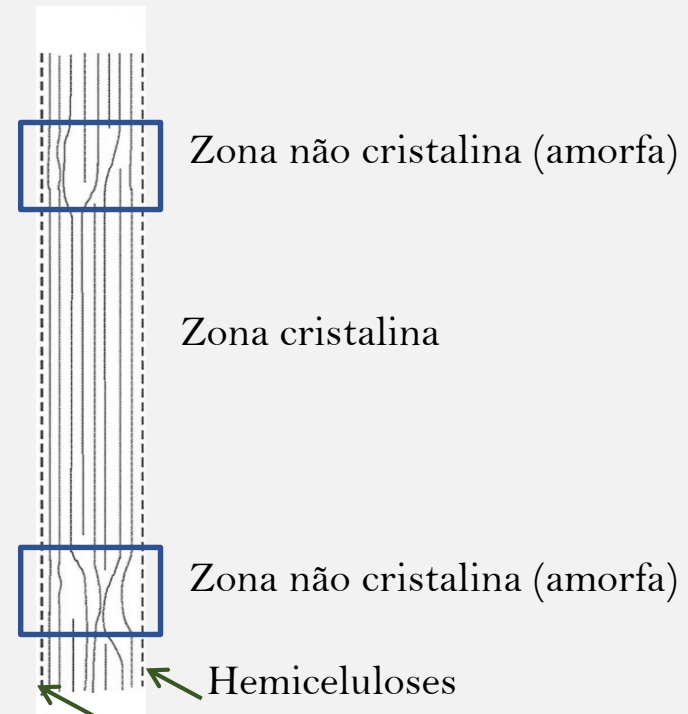
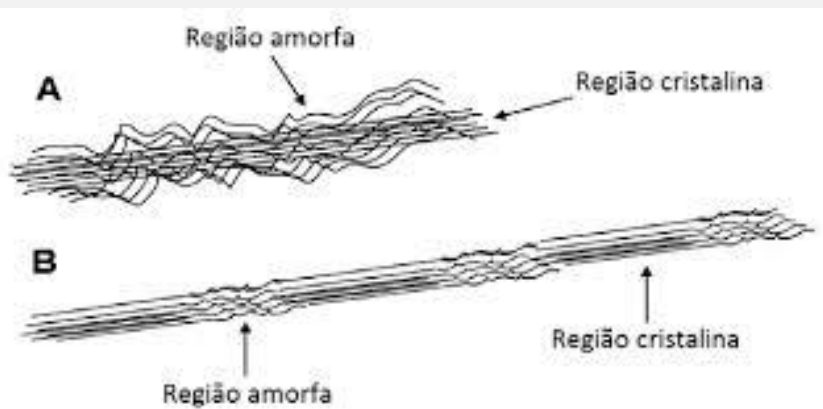
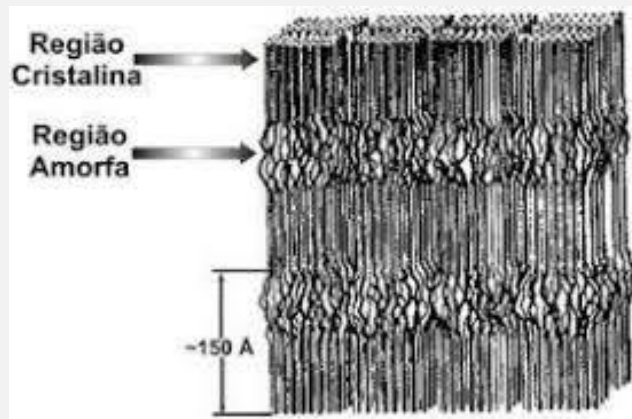
Intramolecular
(na mesma cadeia)



Intermolecular
(entre cadeias vizinhas)

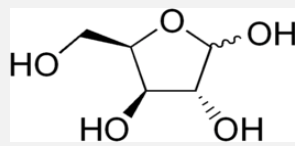
Celulose

- ▶ Constituídas por cadeias com elevado grau de polimerização (na madeira DP de 10 000)
- ▶ Constituída por zonas amorfas e zonas cristalinas

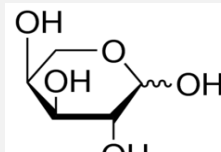


Hemiceluloses

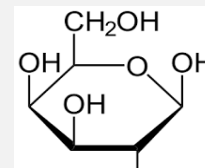
- ▶ Heteropolímero de pentoses e hexoses (xilose, arabinose, manose, glucose, galactose, ramnose, ácido galacturônico, ácido metilglucorónico)



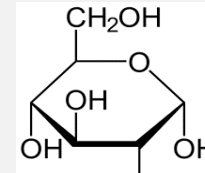
xilose



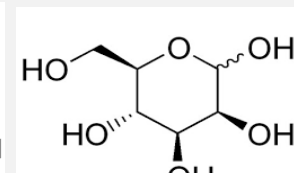
arabinose



galactose

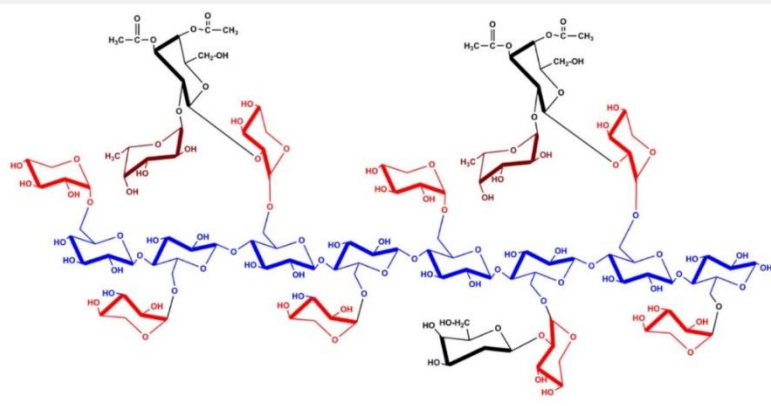


glucose



manose

- ▶ Cadeias ramificadas, valor de grau de polimerização (DP) baixo => cadeias curtas



Resinosas predominam:

Arabinoglucoronoxilanas 7-10%

Galactoglucomananas 20%

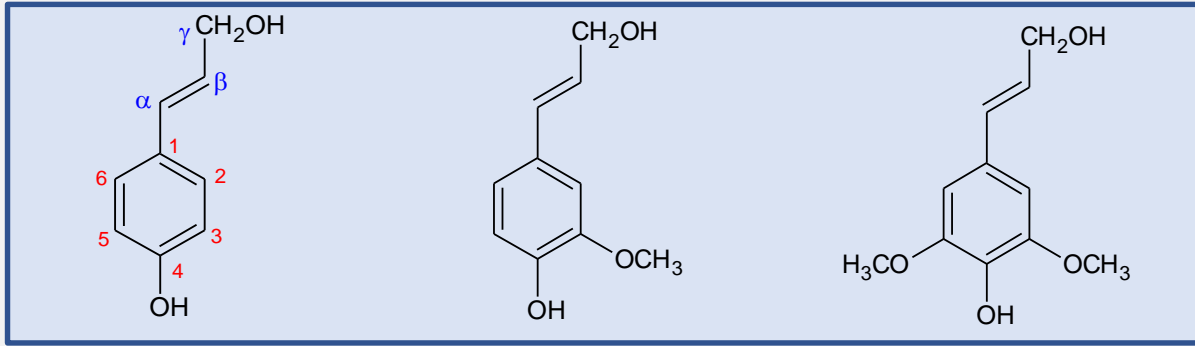
Folhosas predominam:

Glucomananas 2-5%

Glucoronoxilanas 15-30%

Lenhina

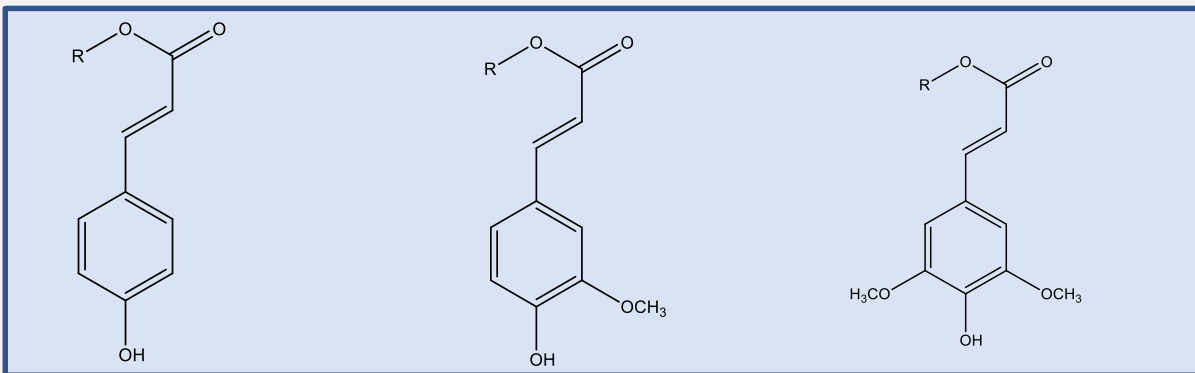
- ▶ Polímero aromático, heterogéneo, ramificado
- ▶ Constituído por três unidades fenilpropanólicas



álcool cumárico
(unidade H)

álcool coniferílico
(unidade G)

álcool sinapílico
(unidade S)



ácido cumárico

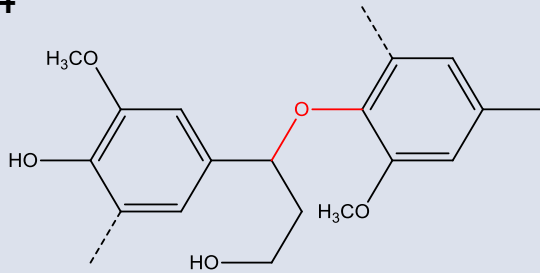
ácido ferúlico

ácido sinapílico

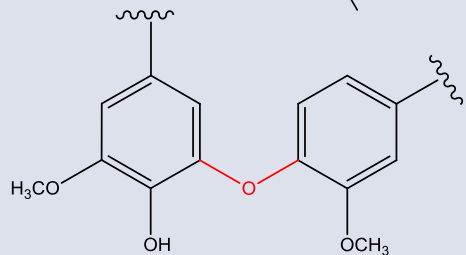
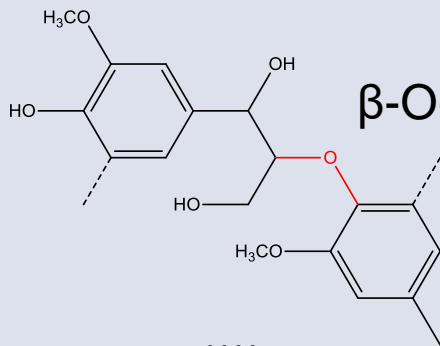
▶ Os monómeros estão ligados por ligações:

- ▶ éter (C-O-C) maioria β -O-4 e α -O-4
- ▶ Carbono-carbono (C-C)

α -O-4'

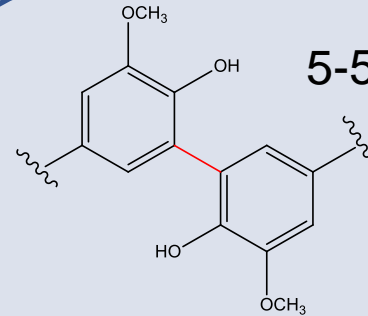


β -O-4'

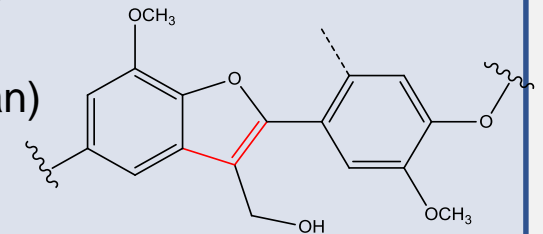


5-O-4' (diaryl éter)

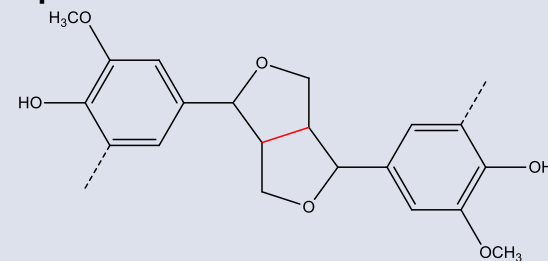
5-5' (bifenilo)



β -5' (fenilcoumaran)



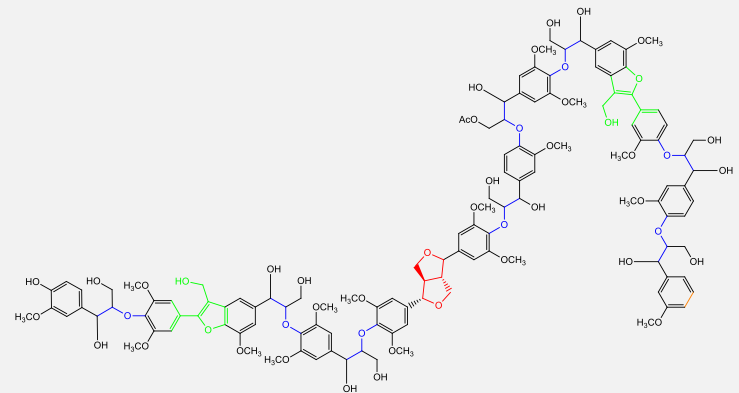
β - β' e α - γ'



CONCEITOS

Lenhina

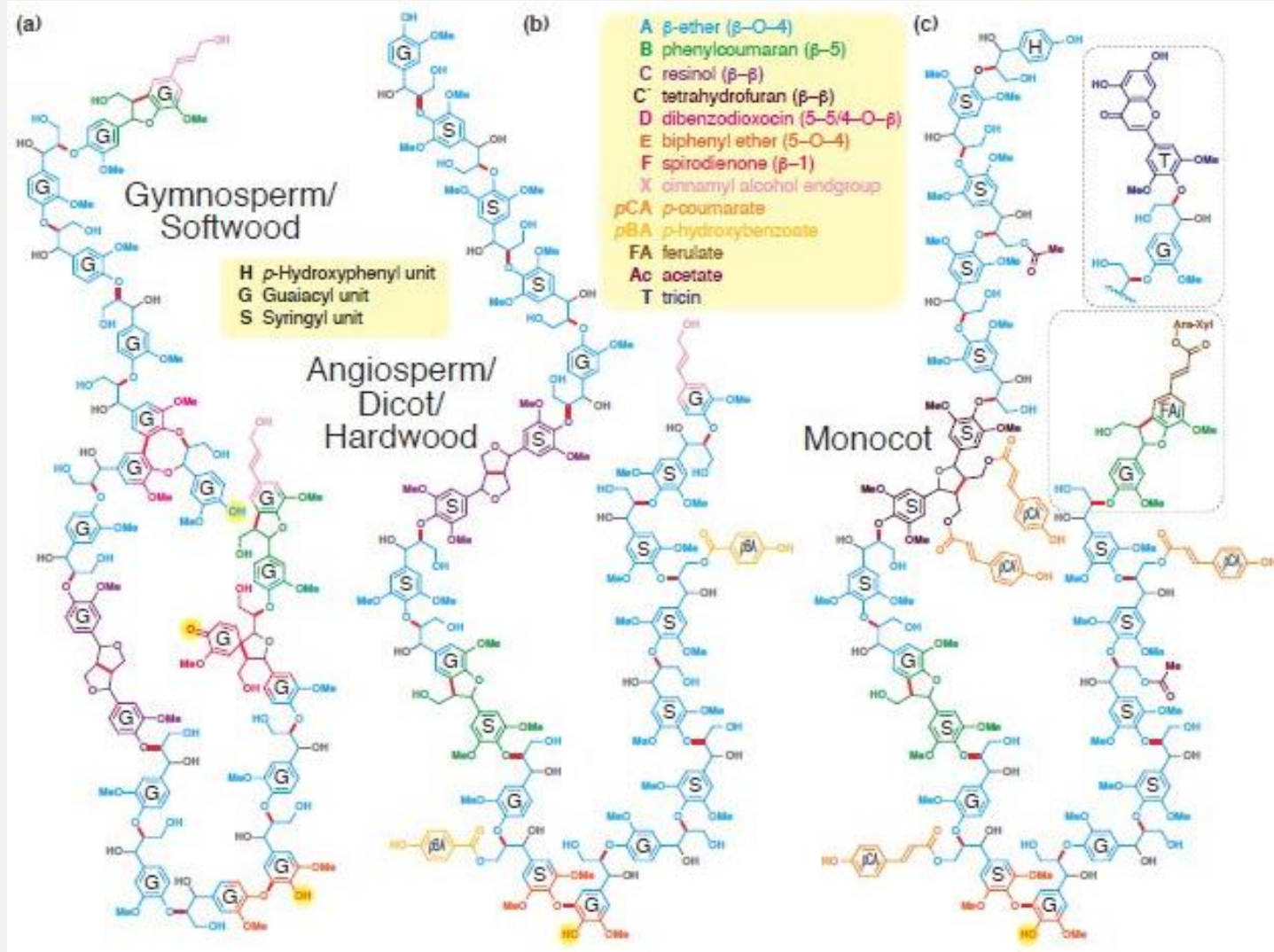
- ✓ Estrutura **tridimensional, ramificada e amorfa**
- ✓ Com o avanço dos instrumentos de análise, foi possível perceber que a lenhina é um:
 - **polímero linear** (não ramificado)
 - com mais monómeros do que os três mais comuns
 - a estrutura da **lenhina é maleável**, *i.e* as plantas adaptam-se ao meio ambiente e portanto podem produzir e incorporar determinados monómeros que lhes sejam mais convenientes



- ✓ E dado que existem mais monómeros na sua constituição, há autores que defendem o **conceito de lenhinas** e não de *lenhina*

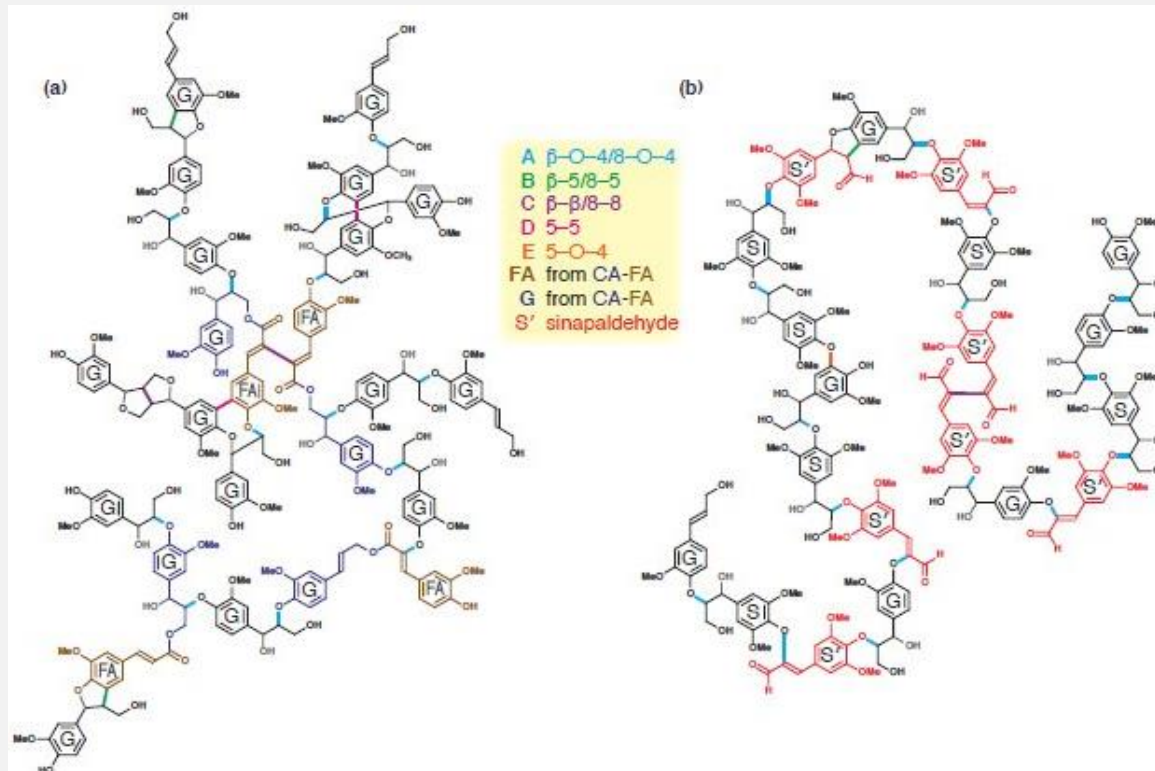
CONCEITOS

Modelos de lenhina para diferentes grupos de plantas



CONCEITOS

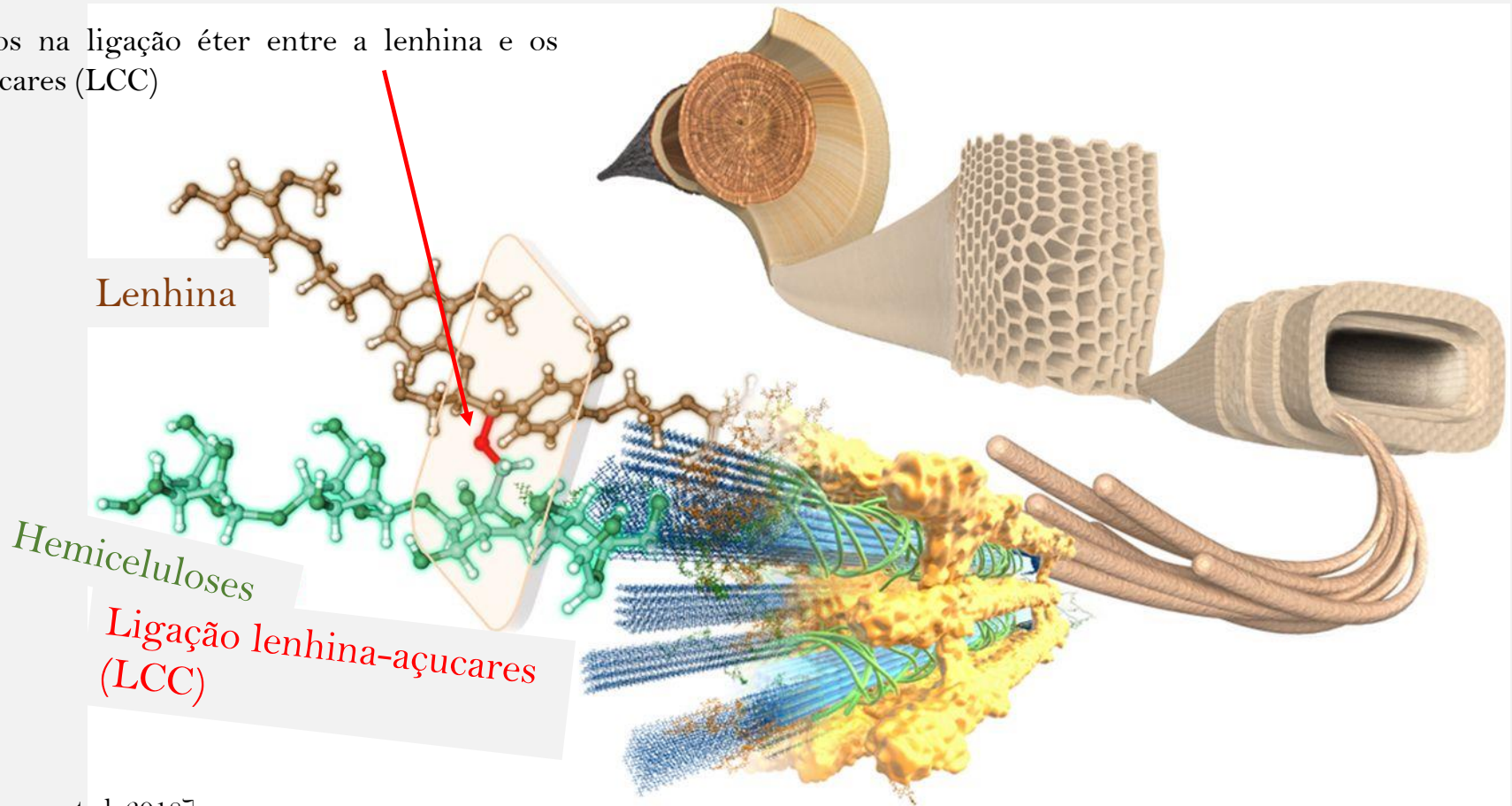
A manipulação genética tem sido usada como ferramenta para alterar a estrutura da lenhina em função do tipo de monómeros que sejam os mais interessantes para um determinado fim



Parede celular

Network da fibra de madeira consiste em **paredes celulares** compostas por **celulose**, **hemiceluloses** e **lenhina**. A combinação destes **polímeros** dão **robustez, força e estrutura à parede celular**; no entanto, **esta robustez da parede celular é uma barreira há separação dos polímeros e ao uso dos mesmos**.

focos na ligação éter entre a lenhina e os açucares (LCC)



Funções dos componentes estruturais

Suporte estrutural e resistência à biodegradação (insectos, fungos, etc)

- ▶ Celulose – em parte devido à sua cristalinidade resiste ao ataque
- ▶ A lenhina é resistente ao ataque por fungos

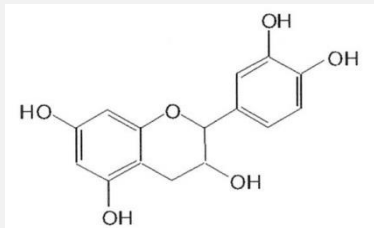
Apesar disso, há organismos que conseguem degradar ambos

Extractivos

Muitas familias:

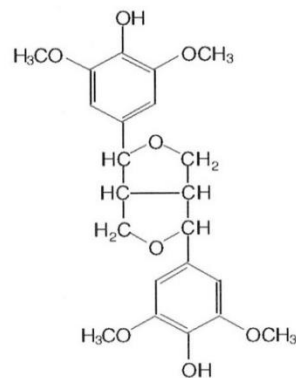
Fenólicos

flavonoides



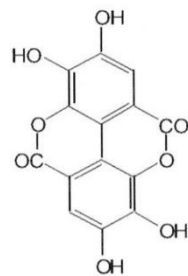
(c) Catechin

lignanans



(a) Syringaresinol

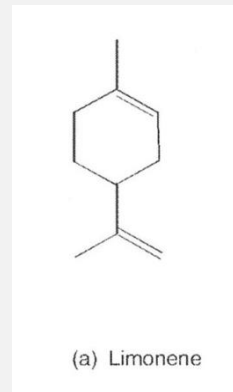
taninos



(e) Ellagic acid

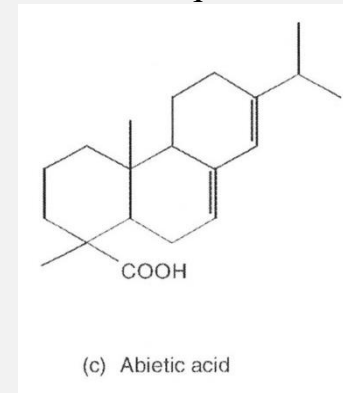
Terpenos (derivados do isopreno)

monoterpeno



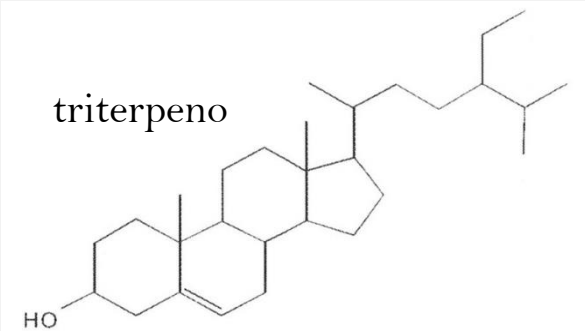
(a) Limonene

diterpeno



(c) Abietic acid

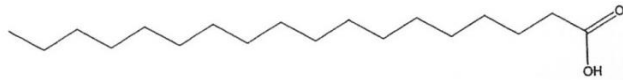
triterpeno



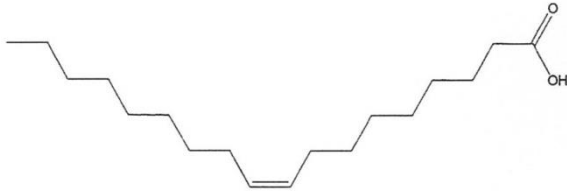
(e) β -Sitosterol

Extractivos

Ácidos alifáticos



Ácido esteárico

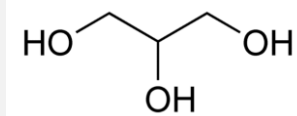


Ácido octadecenoico
(Ácido oleico C18:1(9))

Álcoois

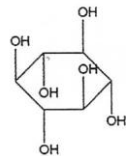
(álcoois alifáticos e esteróis aromáticos)

Glicerol



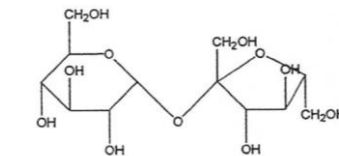
Outros (mono e dissacáridos, amido, pectinas, alcanos e aminas)

monosacárido



Ciclitol
(Inositol)

dissacárido



α -D-glucopiranosil- β -D-Frutofuranose
(Sacarose)

Extractivos

Importância de conhecermos os extractivos

Ex. vitamina E (tocoferol) encontra-se em muitas plantas.

É muito usada para fins farmacêuticos e na cosmética porque:

- ✓ tem capacidade antioxidante
- ✓ previne doenças como Alzheimer e Parkinson

Desta forma, quanto mais plantas conhecermos do ponto vista químico melhor!

Funções dos componentes não estruturais

- ▶ Acumulam-se no lúmen das células
- ▶ Protecção contra a degradação

A resistência à degradação pode variar entre espécies, entre indivíduos e dentro do mesmo indivíduo.

Composição química

Madeiras



(% massa seca)

Coníferas

Folhosas

Inorgânicos

0,1-0,5%

0,1-1,4%

Extractivos

1-5%

2-8%

Lenhina

25-31%

16-24%

Celulose

40-44%

43-47%

Hemiceluloses

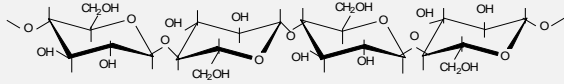
25-29%

25-35%

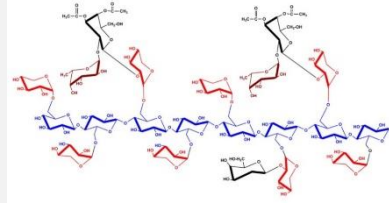
CONCEITOS

✓ Constituintes da Biomassa

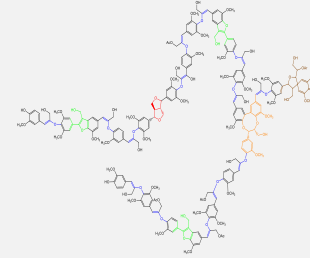
Celulose



Hemiceluloses



Lenhina

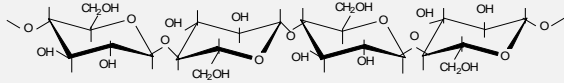


Que produtos podemos obter de cada uma deste polimeros?

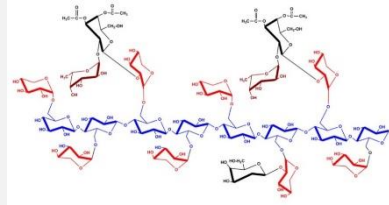
CONCEITOS

✓ Materias de base-biológica (biobased materials)

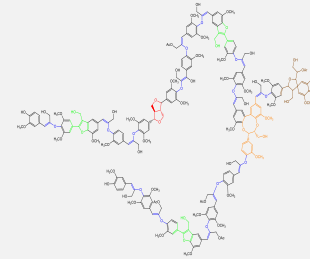
Celulose



Hemiceluloses



Lenhina



Que produtos podemos obter de cada uma deste polímeros?

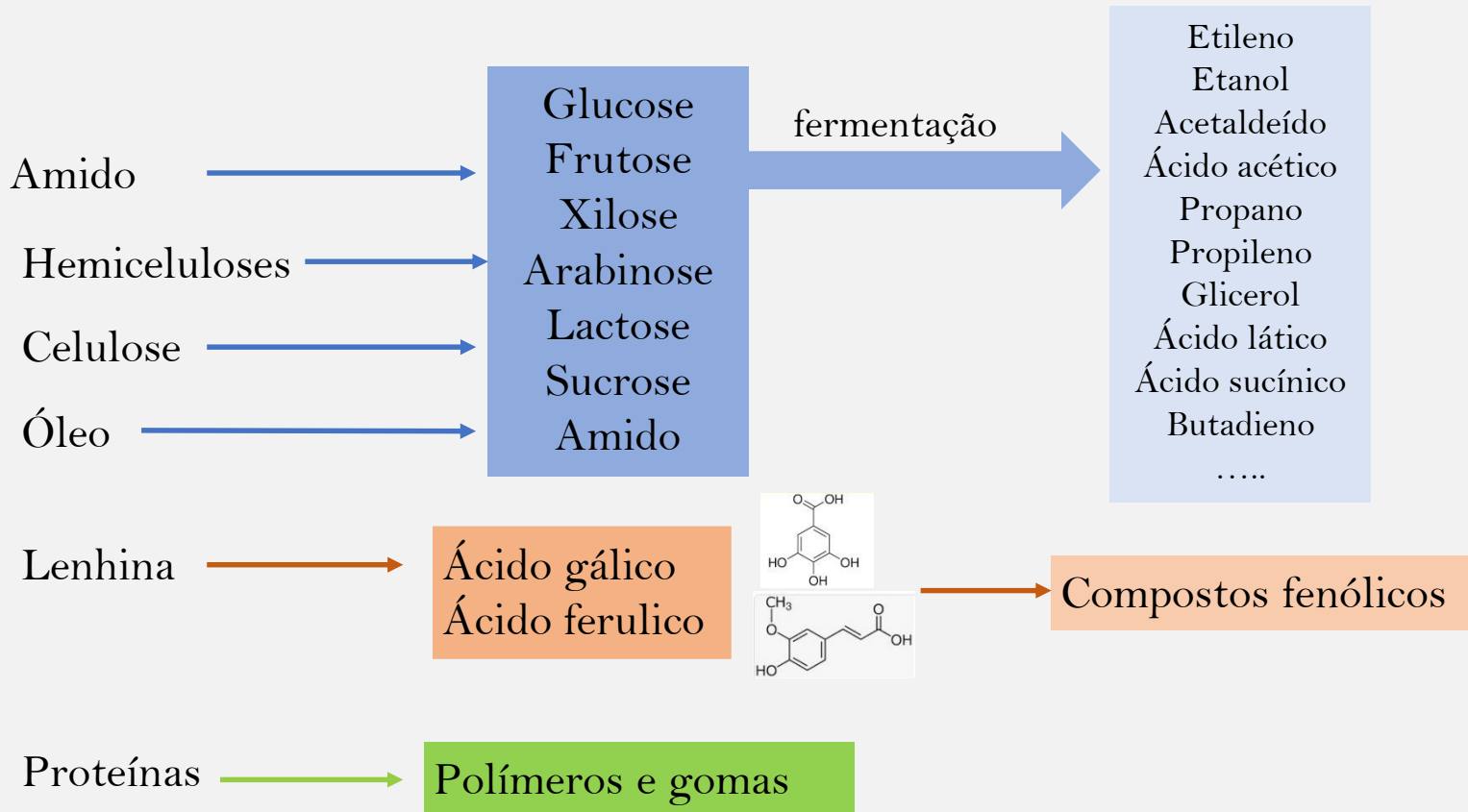
Mas

- ✓ Como os separamos? => precisamos de técnicas de fracionamento/isolamento de cada um destes polímeros;
- ✓ Que matérias-primas são interessantes para os obter?

Para saber responder a estas questões é preciso conhecer os materiais lenhocelulósicos ou seja a biomassa.

BIORREFINARIA

✓ Plataformas químicas



Porque razão é importante
conhecer a lenhina?

CONCEITOS

A lenhina é uma das fontes de **hidrocarbonetos aromáticos** mais promissoras por advir de **fontes renováveis**.

Métodos para a obtenção de lenhina:

- ✓ extracção da biomassa pelos **processos kraft, sulfito e organosolv** => quebra das ligações éter com **formação de ligações C-C**, logo a uma lenhina condensada que é **difícil de despolimerizar** nos monómeros que a constituem.



Maior fonte de lenhina: indústrias de Pasta&Papel
Produzem cerca de 70 milhões de ton/ano de lenhina (kraft e sulfito) => queima

6-7% do licor poderia ser usado para **a extracção de lenhina**, sem se comprometer a produção de energia => maior valorização da lenhina

CONCEITOS

Métodos para a obtenção de lenhina:

- ✓ Produção de etanol a partir de biomassa (ex. cana de açúcar, palha de milho)
 - A lenhina é o maior constituinte do resíduo sólido final



100 000 - 200 000 ton de lenhina/ano

Usando palha de milho para produção de etanol
0,5-1,5 kg lenhina por kg de etanol
40% do resíduo sólido: produção de energia
60% do resíduo: recuperação e valorização da lenhina

CONCEITOS

Extracção de lenhina por processos químicos



Mas a eficiência deste processo depende:

- da **quantidade** e
- da **composição** da lenhina

Dificuldades & Desafios:

Rendimento em lenhina elevado
Prevenir formação de ligações C-C

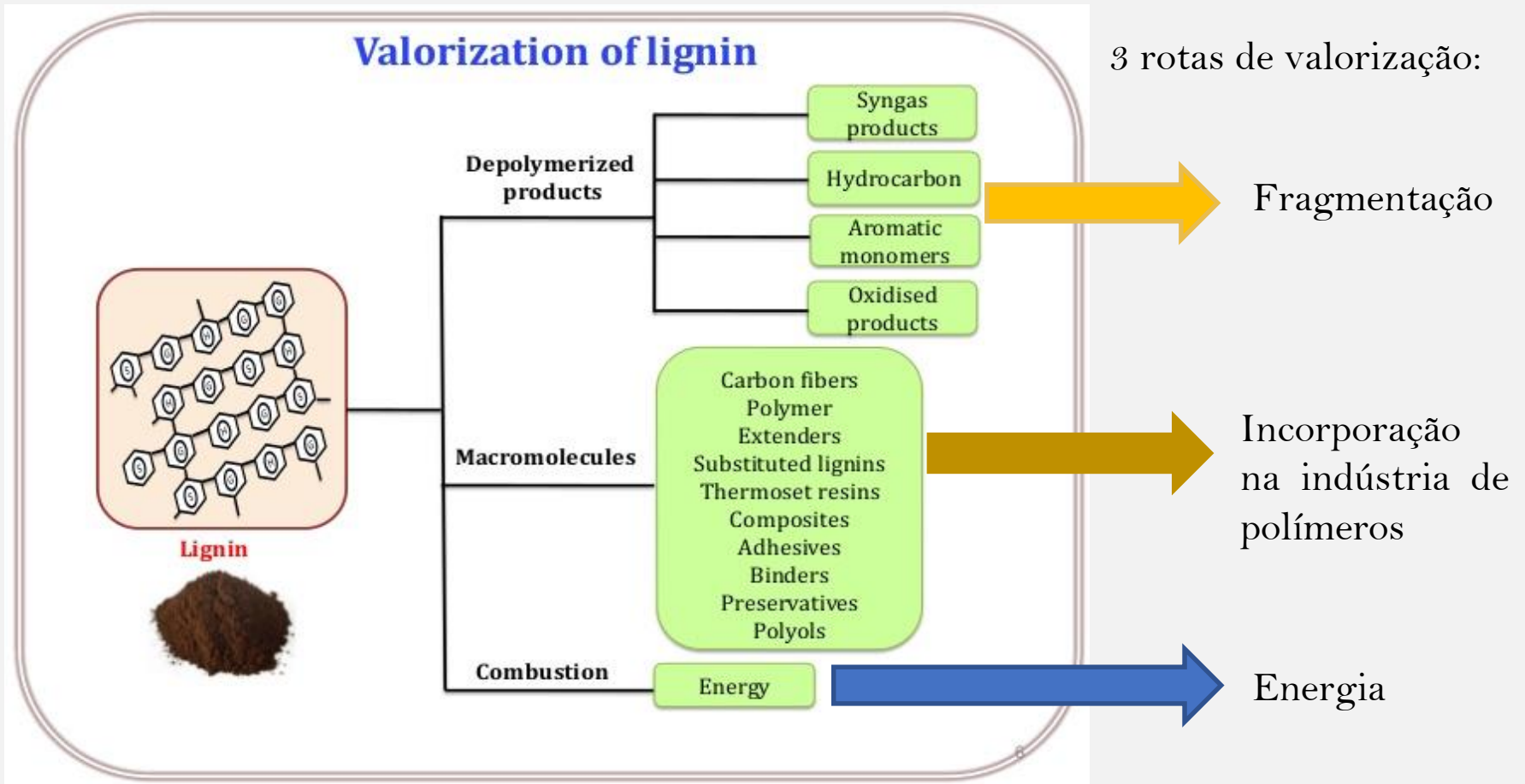
- ✓ Pré-tratamentos da biomassa – para fracionamento da biomassa nos seus constituintes e depois obter por ex. lenhina antes da conversão da biomassa em açúcares

Água (hidrotérmico)
Ácidos (ex. ácido sulfúrico)
Líquidos iónicos, ...

- ✓ Métodos de extracção com processos catalíticos => “lignin first” (conceito de obter primeiro a lenhina)

Valorização da lenhina

Contudo, há uma falta fundamental de conhecimento sobre as **lenhina técnicas** e sua **conversão em materiais de maior valor acrescentado**.



Tradicional vs. aplicações emergentes

Lenhina é usada para **produzir energia**, mas pode ser usada para:

- ✓ **Mercados de pequena-larga escala** (Lignosulfonatos ou lenhina kraft)
ex. aditivos na alimentação (**vanilina**), dispersantes, resinas (substituição do fenol nas resinas **fenol-formaldeído**)
- ✓ **Mercados pequenos**
ex. fertilizante, espumas, tratamento de águas residuais

Aplicações emergentes, a lenhina pode ser usada para:

- ✓ Produção de fibra de carbono (mas requer lenhina com baixa polidispersividade)
- ✓ Produção de polímeros – termoplásticos, compósitos, etc

Your One-stop Partner in sustainable lignin solutions

LignoStar Group BV is a specialized international marketing and sales organization for biochemicals.

With offices in The Netherlands, Germany and Brazil, we have a special focus on [lignosulfonate](#). For this, LignoStar is an independent agent for most leading producers. Our wide range of over 70 different lignin products offers a unique portfolio and One-stop solutions for international clients.



Biochemicals sourcing Innovative lignin products



Our products

- > [Lignosulfonates](#)
- > [StarLig Premium](#)
- > [StarBond Pellet Binders](#)
- > [Fertilizer Additives](#)
- > [NODUST Dust Control](#)
- > [StarFoam](#)
- > [Other products](#)

Adding value and sustainability

With a portfolio of over 70 different lignin products, LignoStar can meet almost all lignin requirements of the international market. Regardless of application or specification, all our products add long-term value to the processes of the clients.

Under the StarLig brand, industrial clients have an extensive choice in lignosulfonates for various applications. Next to the One-stop shop sourcing possibilities in lignosulfonates, we offer our clients a broad range of other wood-derived industrial additives, dust suppression solutions and defoamers.

For all products, LignoStar is a stable chain partner with a solid financial basis, excellent logistics service and first class technical support.

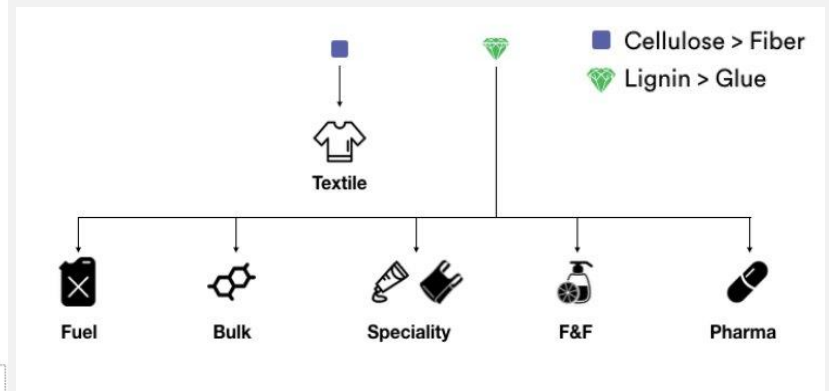
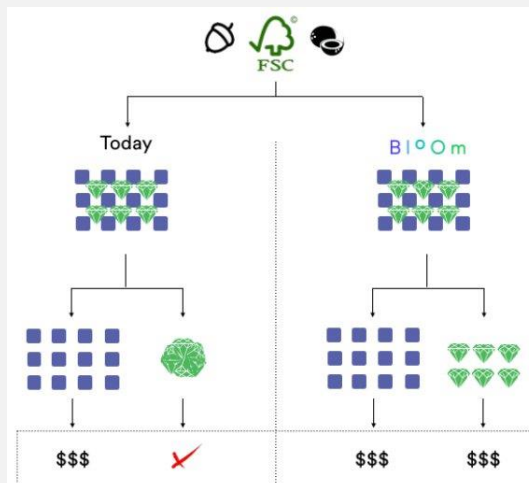
Bloom

Making biomass a true alternative to petroleum



Technology for Impact

Bloom converts biogenic carbons efficiently and sustainably



LignoBoost – processo para separar a lenhina do licor (produção de pasta)



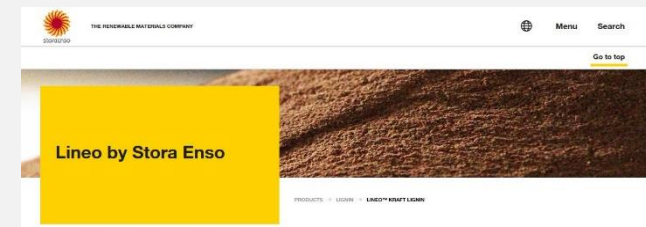
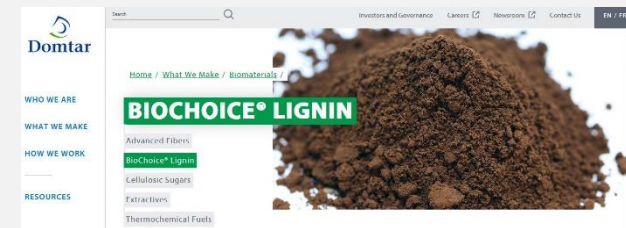
2 fábricas LignoBoost (EUA e na Finlândia)
Capacidade lenhina: 63 000 ton/ano
Conversão de lenhina de resinosas em fibras de carbono

A primeira fábrica LignoBoost começou em **2013** (*Domtar's Plymouth*, Carolina do Norte, EUA): produção de pasta e lenhina de elevada qualidade. Mercado de lenhina BioChoice™.

<https://www.domtar.com/en/what-we-make/biomaterials/biochoice-lignin>

A segunda fábrica LignoBoost começou em **2015**. A *Stora Enso Sunila* fábrica tem a capacidade de 50 000 ton lenhina por ano.

<https://www.storaenso.com/en/about-stora-enso/stora-enso-locations/sunila-mill>





[Home](#) / [What We Make](#) / [Biomaterials](#) /

BIOCHOICE® LIGNIN

Advanced Fibers

BioChoice® Lignin

Cellulosic Sugars

Extractives

Thermochemical Fuels



Lignin is the natural glue that holds wood fibers together. For years, our mills have used lignin to produce energy for our operations. Now BioChoice® Lignin is available for a wide range of industrial applications, including advanced materials and performance chemicals.

Applications:

- Adhesives
- Agricultural Films and Chemicals
- Carbon Products (e.g. carbon fiber, graphene, graphite, activated carbon, etc.)
- Coatings
- Dispersants
- Fuels and Fuel Additives
- Natural Binders
- Plastics
- Resins

BioChoice Product Attributes:

- Total Lignin > 95% of Total Solids
- Low Ash
- Low Sulphur
- Single Species - Southern Pine

Aplicações emergentes

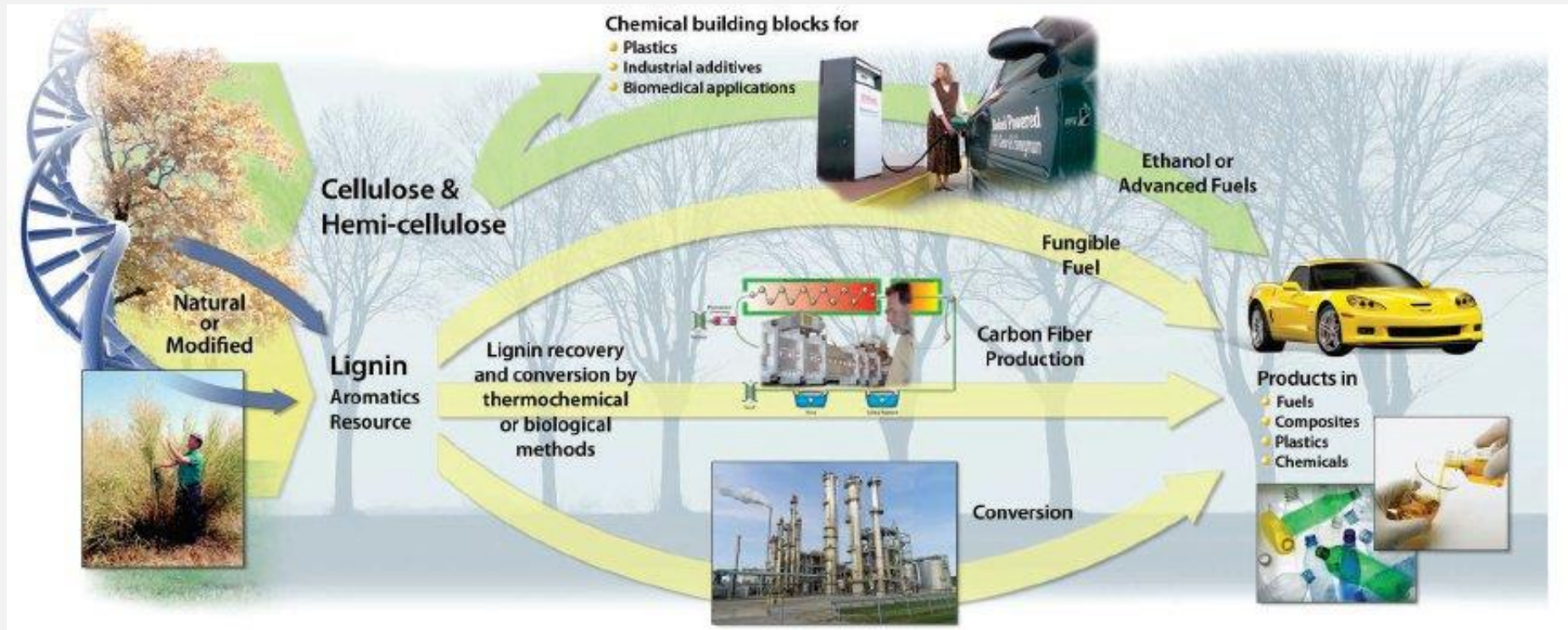
- ✓ Fibras de carbono à base de lenhina (LCF) – começaram no Japão, 1960, Dr. Sugio Otani
- ✓ tem sido usado com sucesso e está em escala piloto; pode ser usada para aplicações **automóveis** (ao usar LCF os carros tornam-se mais leves, menor consumo de combustível), mas ainda não tem as características mecânicas desejadas



[Mannberg, 2017, Ragauskas et al. 2014]

<https://www.plastics.gl/automotive/cost-effective-lignin-based-carbon-fibre-for-automotive-applications/>

Em resumo ...



EXEMPLOS DE BIORREFINARIAS

Áreas sob a gestão da Indústria papelreira

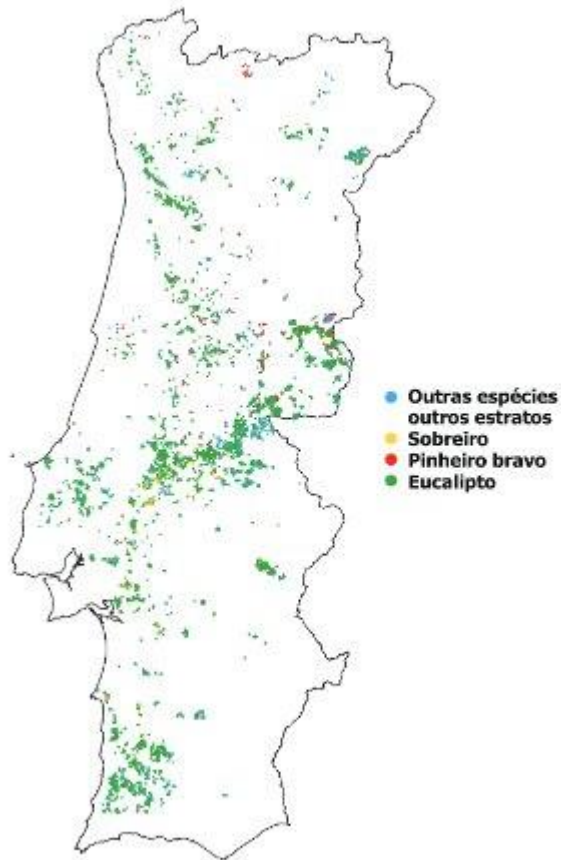


Figura 2.1 / Fonte: Biond

86% do território nacional é floresta “gerida” por proprietários privados

É preciso dar valor à biomassa florestal

[Biond 2021]

Área florestal por tipo de proprietário (1000 hectares)

| Espécie | Biond | Matas Nacionais e Perímetros Florestais | Outros proprietários | TOTAL |
|-----------------|-------|---|----------------------|-------|
| Eucalipto | 145,9 | 21,2 | 677,9 | 845,0 |
| Pinheiro-bravo | 5,3 | 125,3 | 582,7 | 713,3 |
| Sobreiro | 7,4 | 2,5 | 710,2 | 719,9 |
| Outras espécies | 4,2 | 39,7 | 902,1 | 946,0 |

Tabela 2.2 / Fonte: Biond e ICNF (IFN 6, 2015)

EXEMPLOS DE BIORREFINARIAS

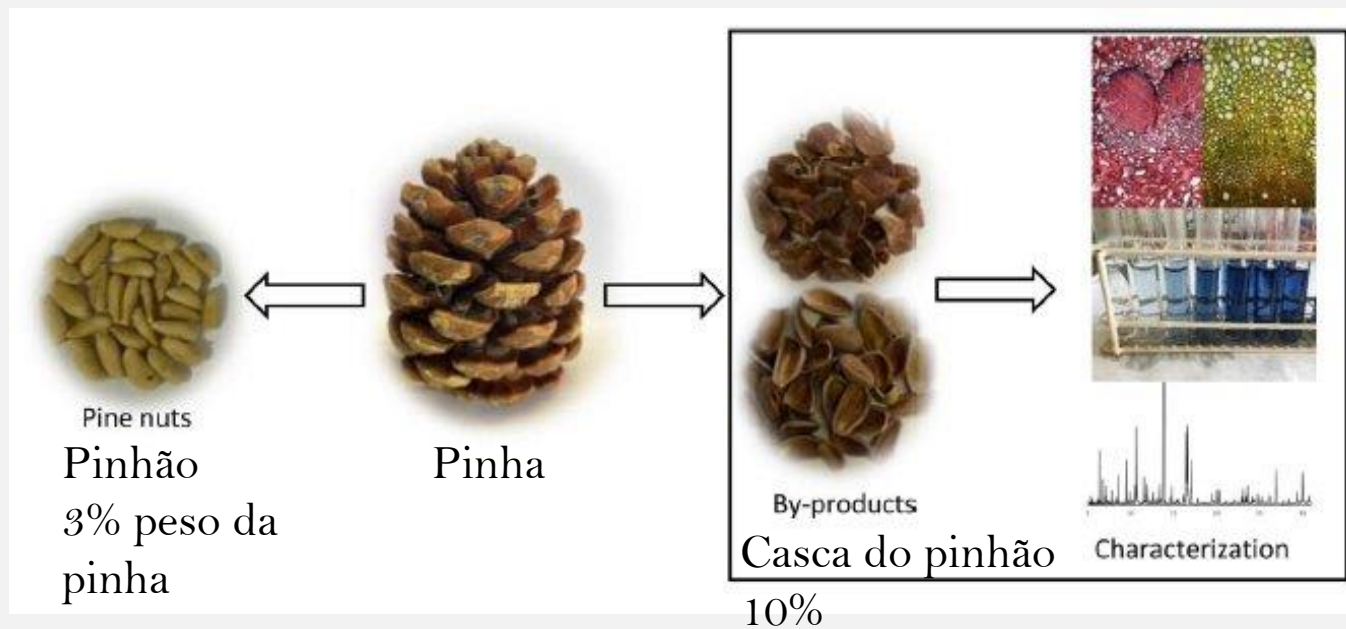
O que nós podemos fazer?

Exemplo

Pequenas biorrefinarias de base florestal

Estamos a estudar os *by-products* da indústria do pinhão

Pinus pinea (ocupa 6% área florestal em Portugal)



BIOMASSAS E CARACTERIZAÇÃO

Queremos estudar diferentes biomassas (estudos químicos e anatómicos) para a sua valorização

madeira

Eucalipto



Teca



cascas

Pinheiro



Eucalipto

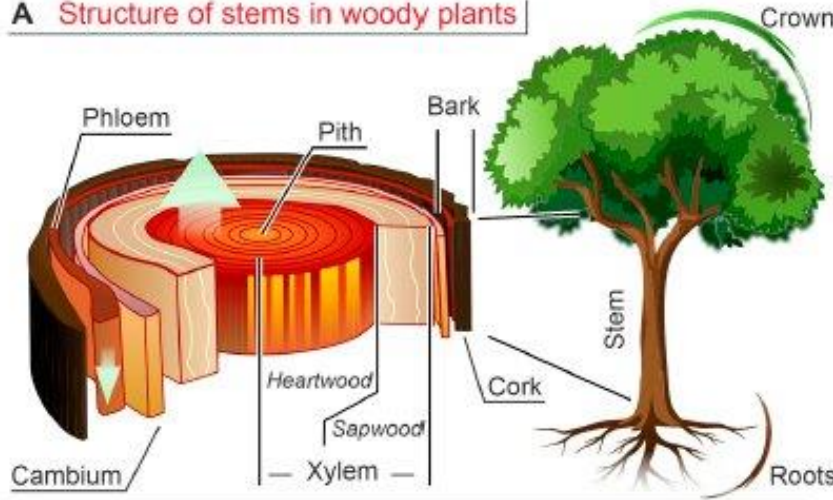


folhas, sementes, flores

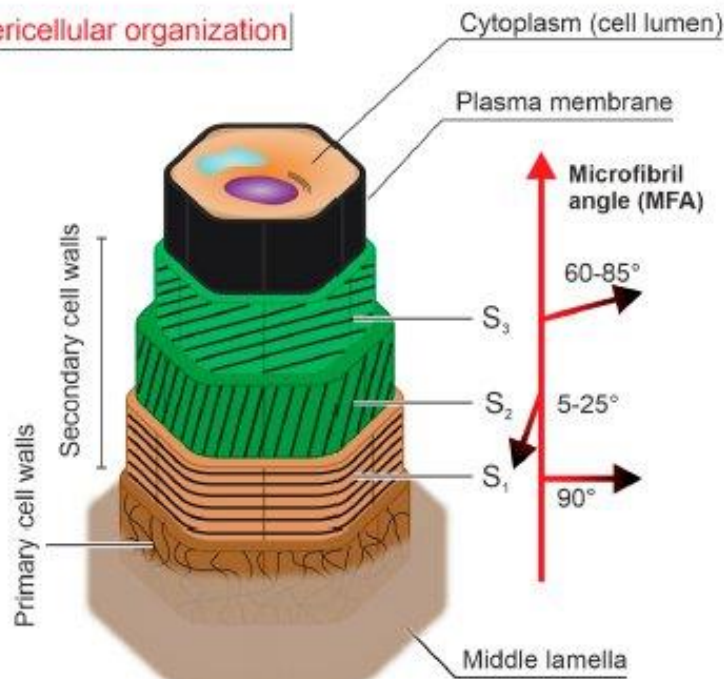


É preciso conhecer e entender como os componentes estão ligados entre si para melhor valorizar a biomassa!

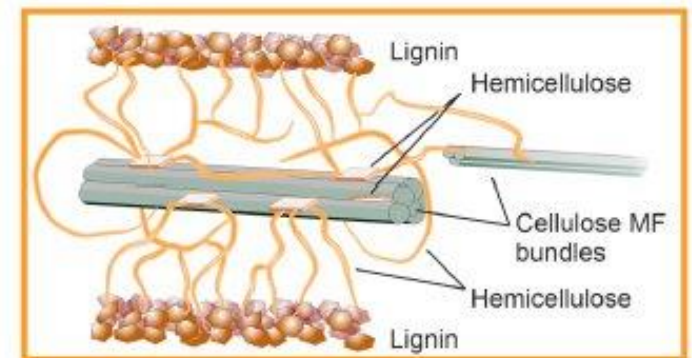
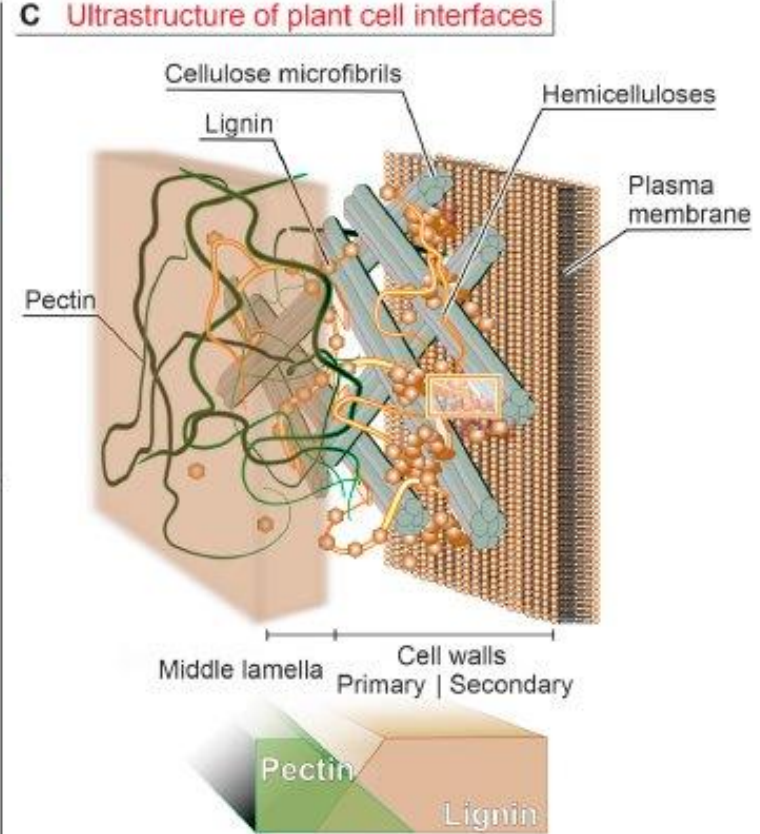
A Structure of stems in woody plants



B Pericellular organization



C Ultrastructure of plant cell interfaces



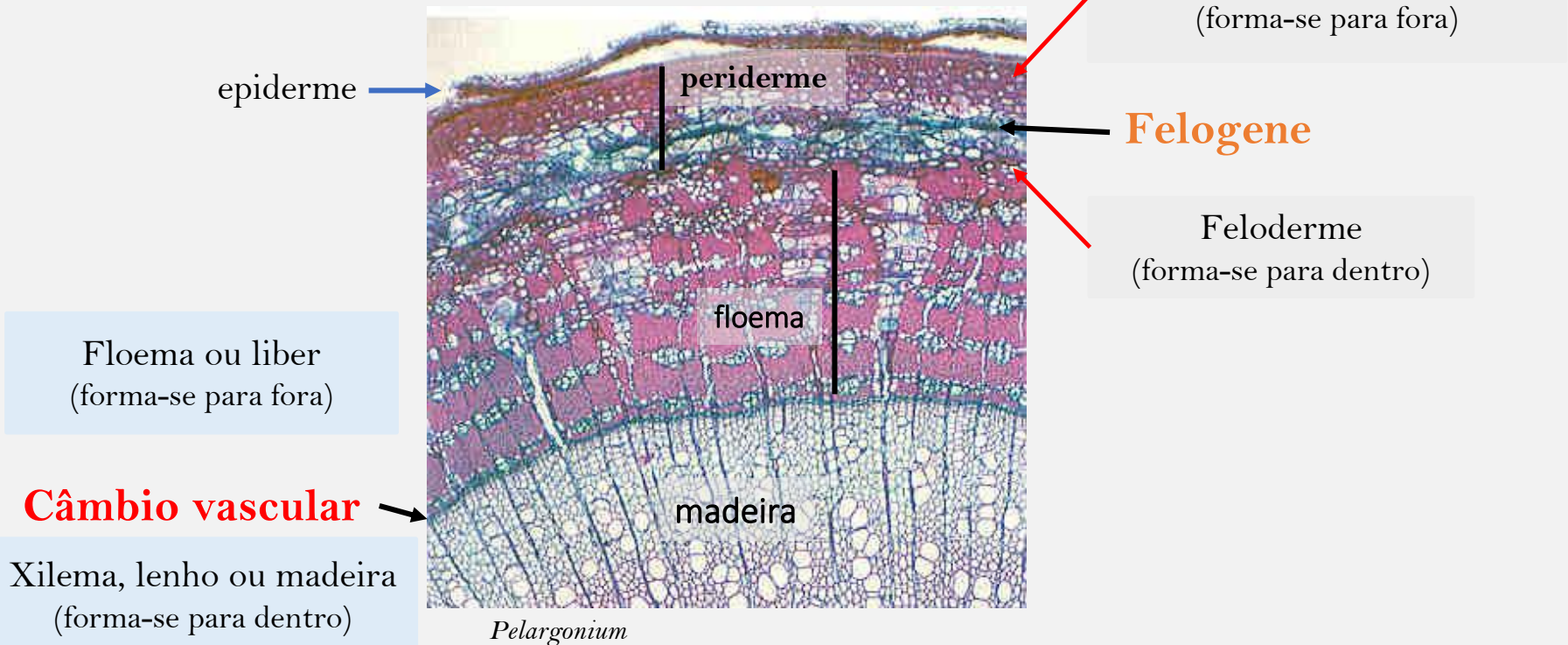
ISA

Anatomia

Crescimento da madeira é devido à actividade meristemática de dois tipos de tecidos:

- ✓ ***Meristemas terminais***: responsáveis pelo alongamento
- ✓ ***Meristemas laterais***: responsáveis pelo engrossamento ou crescimento lateral (câmbio e a felogene)

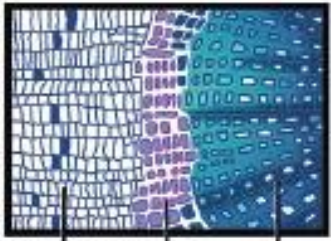
A casca: floema + feloderme + felogene + suber



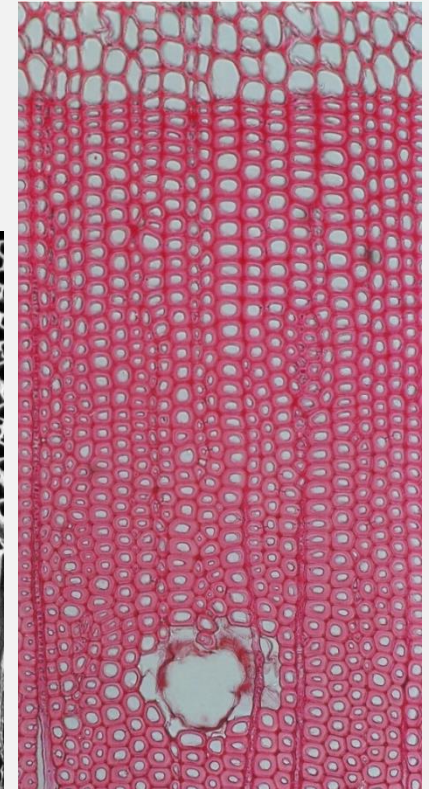
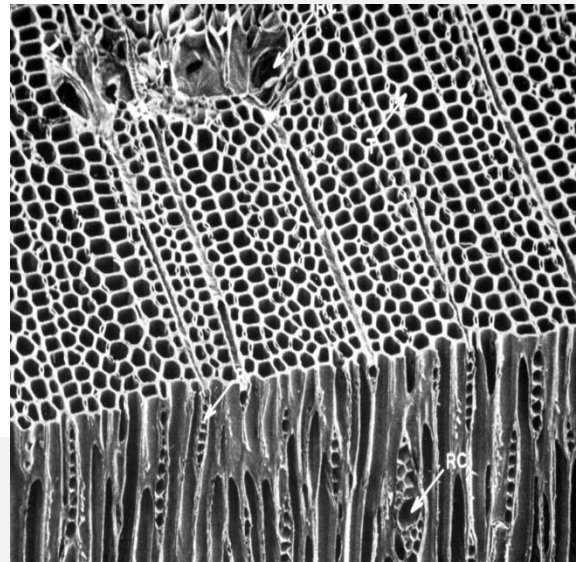
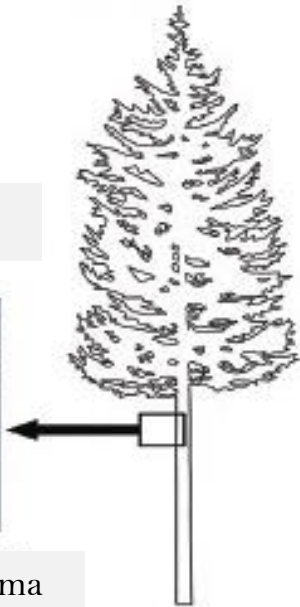
Resinosas

Ex. Pinheiros, abetos, cupressos

Gimnospermas



floema câmbio vascular xilema



Corte transversal

Constituídos pelas células:

Traqueídeos (suporte e condução)

Parênquima axial

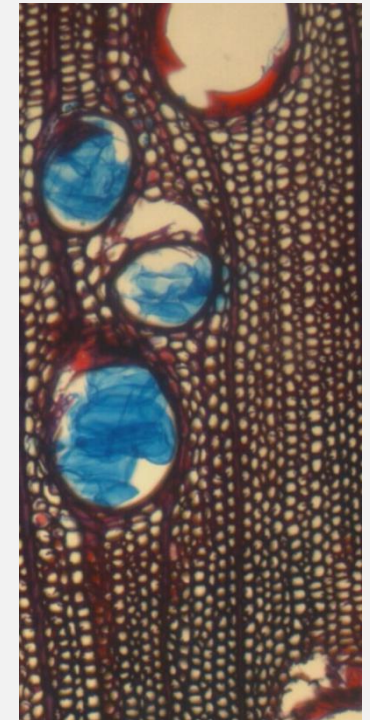
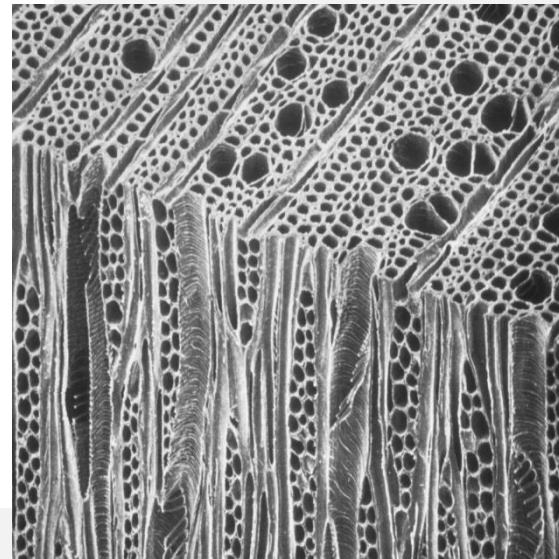
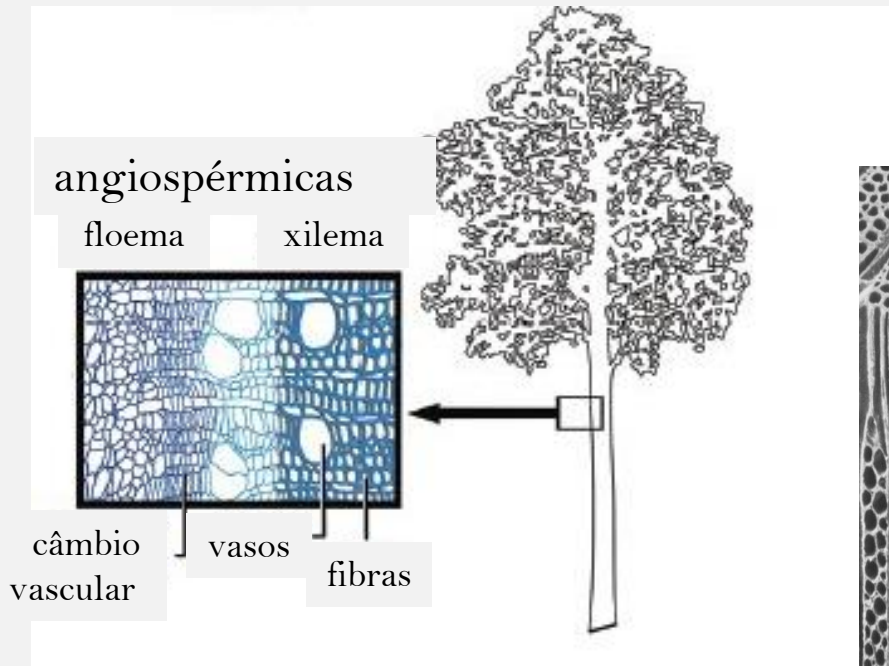
Parênquima radial



Estrutura menos complexa

Folhosas

Ex. Eucalipto, choupo, acácia



Constituídos pelas células:

Vasos (condução)
Fibras (suporte)
Parênquima axial
Parênquima radial



Estrutura mais complexa

Mais informações em...



HOME

WOOD FILTER

ARTICLES

ABOUT

HARDWOOD ANATOMY

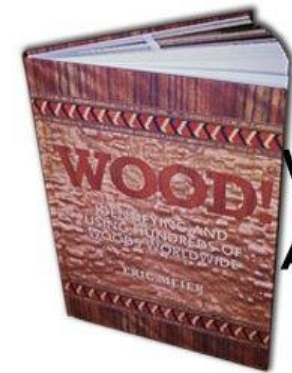


by Eric Meier

Outline

- **Vessel elements:** porosity, arrangement, size, frequency, contents
- **Parenchyma:** apotracheal, paratracheal
- **Rays:** width, spacing, aggregate, noded, storied
- **Wood fibers**
- **Monocots:** palm, bamboo

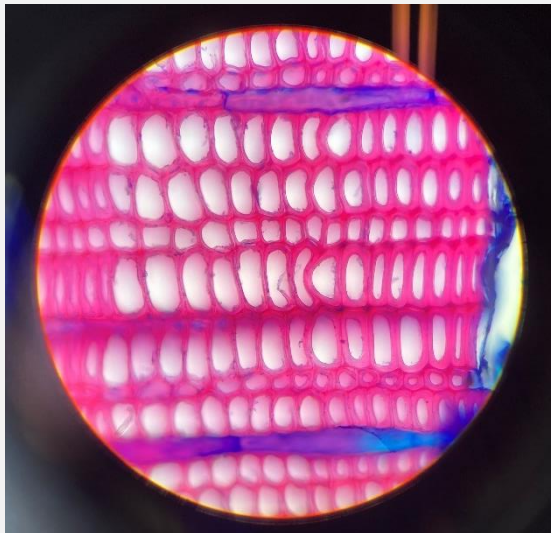
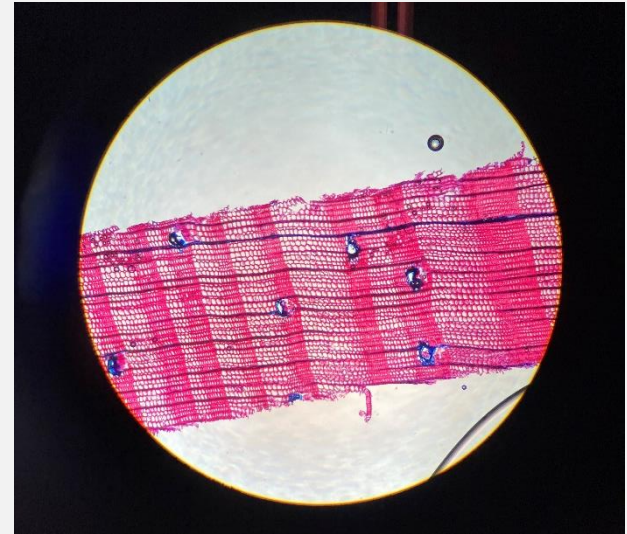
In sharp contrast to the simple anatomy of softwoods, the hardwoods of the world exhibit a dazzling array of endgrain patterns and intricate motifs; and it's in this complexity that the challenge (and joy) of wood identification really comes alive. An unknown hardwood sample



**THIS
WEBSITE
IS ALSO
A BOOK**

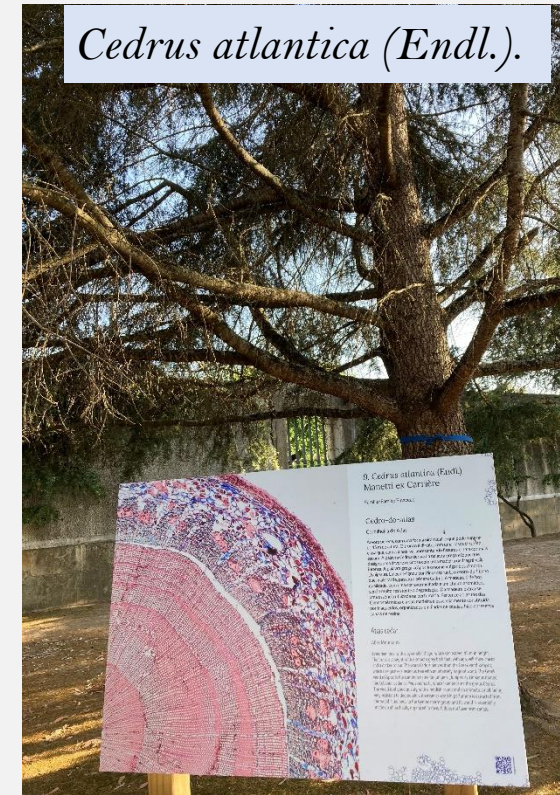
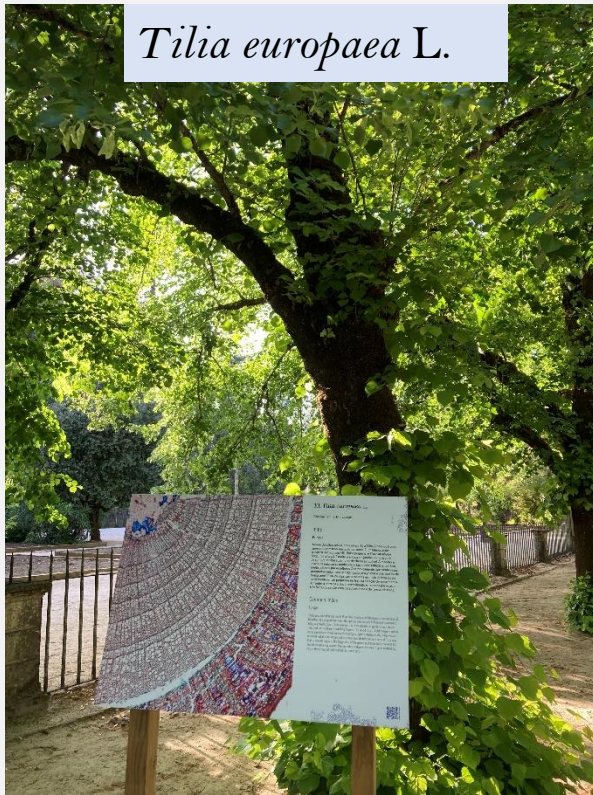
<https://www.wood-database.com/wood-articles/hardwood-anatomy/>

Aula prática de anatomia



Curiosidade

Exposição “*De dentro para fora: anatomia da madeira*” no Jardim Botânico da Universidade de Coimbra, Maio 2023



REFERÊNCIAS

- Guia técnico 4. Biorrefinarias e bioindústria, 2019. http://bio.netsigma.pt/media/1076/guia-04-guia-tecnico_biorrefinarias-e-bioindustrias_2abril.pdf
- Plackett D, Ragauskas A. 2010. The biorefinery concept. Cap. 3 do livro Sustainable development in the forest products industry. Rowell RM, Caldeira F, Rowell JK (eds). Edições Universidade Fernando Pessoa.
- Ferreira, A.F. (2017). Biorefinery Concept. In: Rabaçal, M., Ferreira, A., Silva, C., Costa, M. (eds) Biorefineries. Lecture Notes in Energy, vol 57. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48288-0_1
- Boerjan W, Ralph J. 2019. Editorial overview: Plant biotechnology – lignin engineering. Current Opinion in Biotechnology 56: iii-v <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.04.001>
- Lourenço A, Pereira H. 2018. Compositional variability of lignin in biomass. Chapter 3 of Book “Lignin – Trends and Applications”, pp 65-98. Matheus Poletto (Editor). <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications>
- Becker J, Wittmann C. 2019. A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. Biotechnology Advances 37(6): 107360. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.02.016>
- Nishimura H, Kamiya A, Katahira M, Watanebe T. 2018. Direct evidence for α ether linkages between lignin and carbohydrates in wood cell walls. Scientific Reports 8: 6538-6549. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24328-9>
- Shuai et al. 2016. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. Science 354(6310): 329-333. doi: 10.1126/science.aaf7810
- Berlin A, Balaksin M. 2014. Industrial lignins: analysis, properties, and applications. Bioenergy Research: Advances and Applications 315-336. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8>
- Rinaldi et al. 2016. Paving the way for lignin valorization: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. Angewandte Chemie International Edition 55: 8164-8215.
- Ragauskas et al. 2014. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. Science 344: 1246843
- Mannberg P. Structural carbon fibre from karft lignin. 28th SICOMP Conference on Manufacturing and Design of Composites, 1-2 June 2017, Piteå, Sweden.
- Costa RA, Lourenço A, Patrício H, Quilhó T, Gominho J (2023) Valorization of pine nut industry resi-dues on a biorefinery concept. Waste and Biomass Valorization (online first) <https://doi.org/10.1007/s12649-023-02068-w>
- Balk , Sofia P, Neffe AT, Tirelli, N. Lignification process and advanced lignin-based materials. Int J ol Scii 24: 11668. <https://doi.org/10.3390/ijms241411668>
Eents 2018
- Area MC. 2015. Biorrefinerías y bioproductos a partir de materias primas lignocelulósicas. II Jornadas Celulósico Papeleras. Asociación Argentina de Fabricantes de Celulosa y Papel (AFCP), Buenos Aires, Argentina.

OUTRAS REFERÊNCIAS INTERESSANTES

IEA Bioenergy Task 42 (2009) Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass

IEA Bioenergy Task 42 Report (2011) Bio-based chemicals value added products from biorefineries.

FitzPatrick M, Champagne P, Cunningham MF, Whitney RA. 2010. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology* 101(23): 8915-8922. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.125>

<https://florestas.pt/valorizar/biorrefinarias-da-biomassa-aos-bioproductos-de-elevado-valor/>

<https://florestas.pt/conhecer/bioeconomia-circular-para-aumentar-o-valor-da-floresta/>

Golden JS, Handfield RB. 2014. Opportunities in the Emerging Bioeconomy. July 25.



OBRIGADO
analourenco@isa.ulisboa.pt