

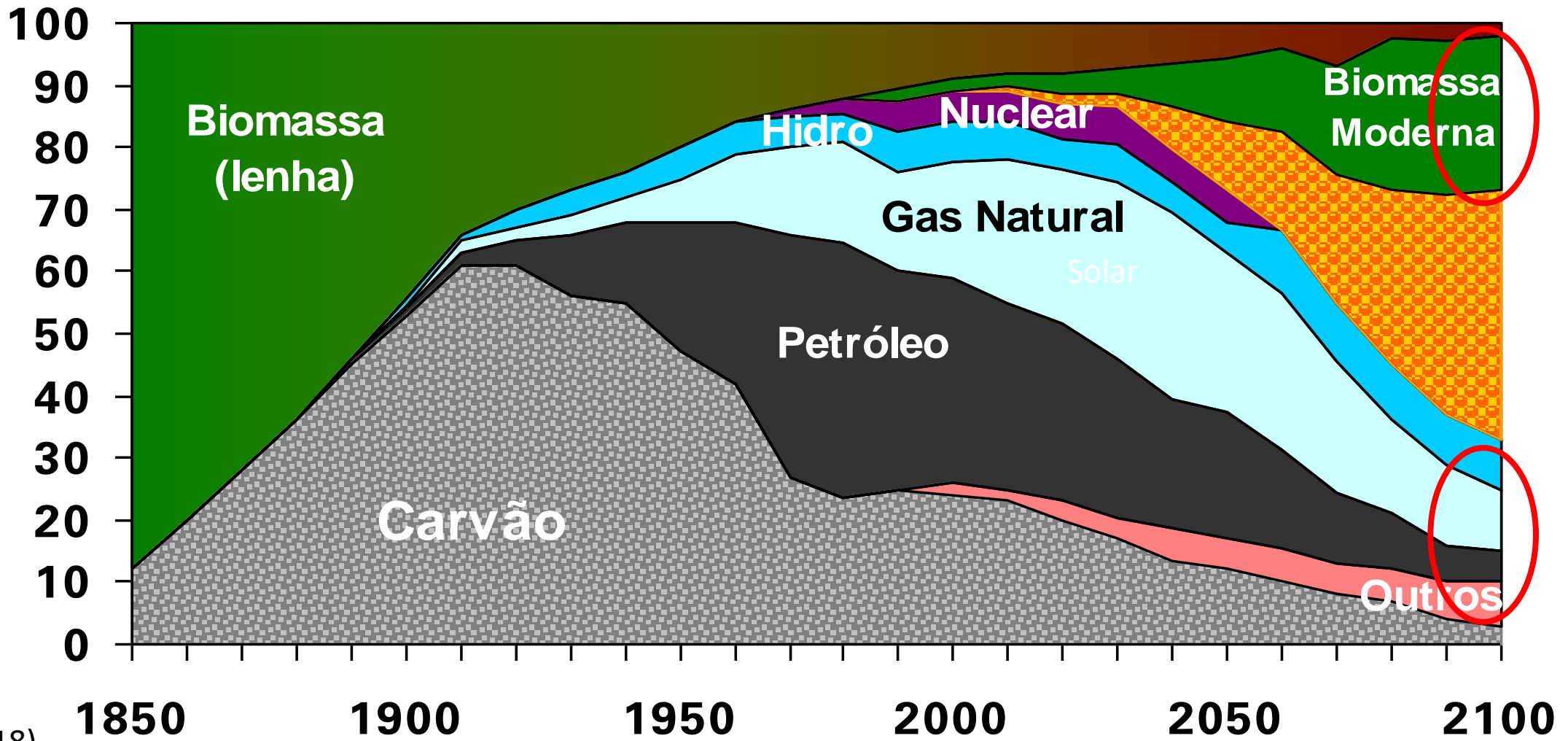


APROVEITAMENTO DE CO-PRODUTOS E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Paulo André Cremonez

Dr. Engenharia Agrícola

CENÁRIO E PERSPECTIVA



CENÁRIO E PERSPECTIVA

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Foco ambiental e energético

01

TRANSFORMAÇÃO DA BIOMASSA

Biomassa convencional é convertida para moderna

02

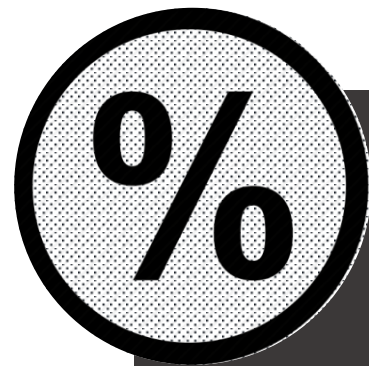
ÊNFASE

Biodiesel, biogás, bioetanol

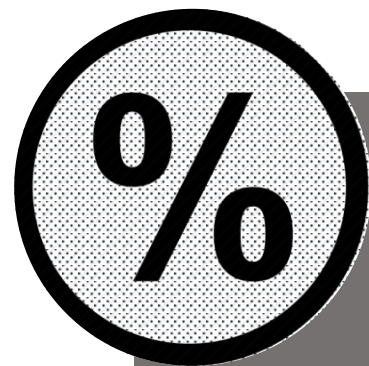
03



PERSPECTIVA MUNDO



OPEC (Org. dos Países Export. de Petróleo) → aumento na DEP de **274** para **365** milhões de Barris de Petr. de 2015 para **2040**



Crescimento médio de **1,2%** ao ano;

Espera-se que energias renováveis cresçam **23%** até **2023**

PERSPECTIVA BRASIL



01

2,13% da energia mundial

02

Incremento anual de **1,8%**

03

1,455 milhões de TEP somente para categoria de biodiesel, eólica, solar, biogás, resíduos de madeira, etc. (**2017→2018**)

PERFIS PROFISSIONAIS PARA O FUTURO (PARANÁ)

- Biodiesel
- Biodiversidade
- Bioetanol
- Biogás
- Bio-hidrogênio
- Bioinformática
- Biomassa
- Biomateriais
- Biossegurança aplicada à biotecnologia
- Biotecnologia para as indústrias farmacêut
- Biotecnologia para fitossanitários
- Biotecnologia para minimização dos gases de efeito estufa
- Biotecnologia para sanidade animal
- Biotecnologia para tratamento de resíduos
- Escalonamento em biotecnologia
- Genética e melhoramento animal
- Genética e melhoramento vegetal
- Nanobiotecnologia
- Nutrigenômica e farmacogenômica
- Processos enzimáticos
- Processos regulatórios em biotecnologia

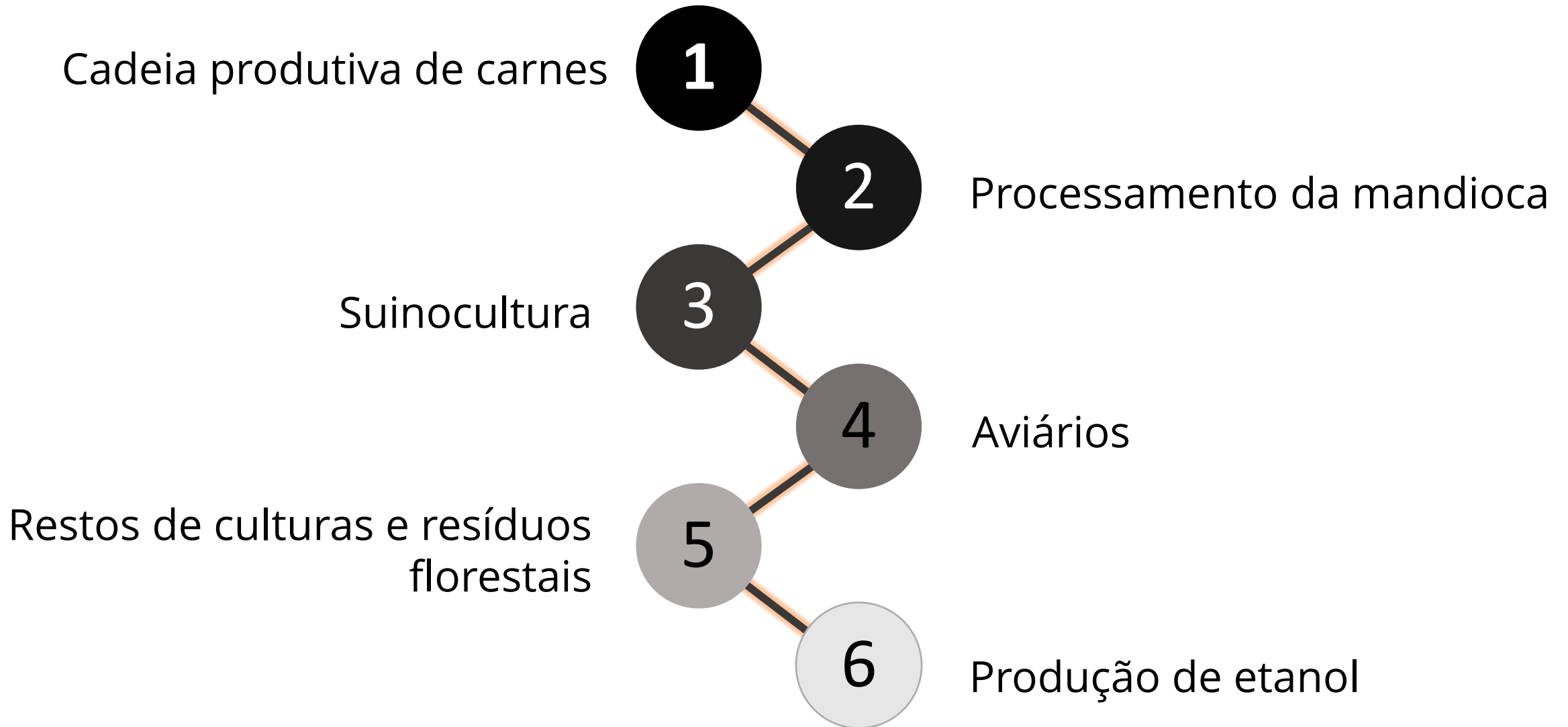
RESÍDUOS

O balanço energético maior **M.P. residuais**

Eliminação de resíduos e agregação de valor a cadeia produtiva



BIOMASSA RESIDUAL

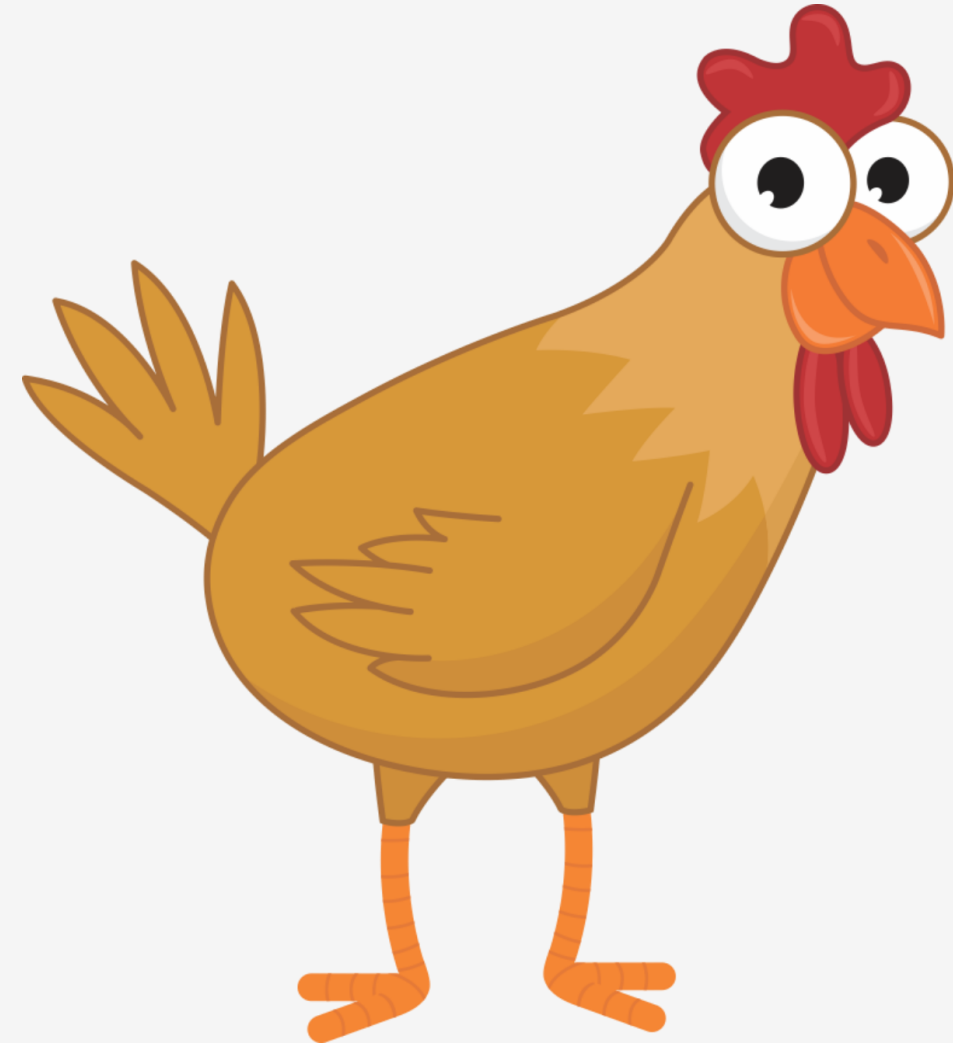




ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS

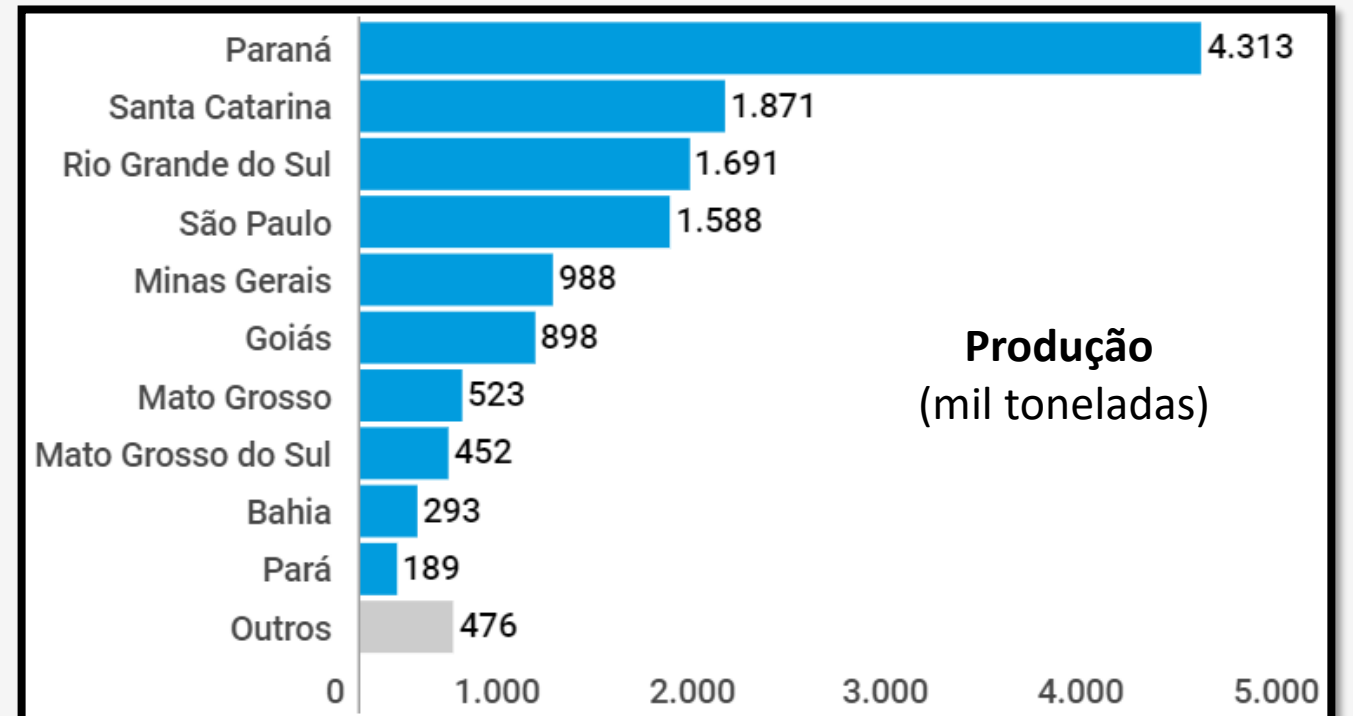
ÓLEO DE FRANGO

- Mercado mundial → **89.9 milhões** de toneladas;
- Brasil → **Segundo** maior produtor de frangos;
- Crescimento de **2,5%** em 2020 (Brasil);
- Crescimento previsto (mundo) de **70%** até **2050**;



ÓLEO DE FRANGO

Paraná → responsável por 31,92% da produção brasileira (2018)



ÓLEO DE FRANGO

- Óleos e gorduras de baixo valor comercial;
- Representam até **70% da DBO** do efluente;
- Recuperado → 60-80g de gordura por ave abatida;
- Aproximadamente **474 mil toneladas** de óleo residual (ABPA, 2019);



CEBO BOVINO

- Plantel (213,5 milhões) e Abatidos (31,9 milhões abatidas) no ano de 2018 (IBGE, 2019);
- 1,2 milhões de toneladas de cebo (2018);
- Segunda matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel;
- Gordura saturada → estabilidade.



ÓLEOS E GORDURAS DE FRITURA

- **8,6 milhões** de toneladas de óleo de soja produzidos com **7,8 milhões** destinados ao mercado interno;
- **4,1 milhões** destinados a produção de biodiesel;
- 1/3 → consumo doméstico (**2,86 milhões ton**);

Fonte: ABIOVE (2019).



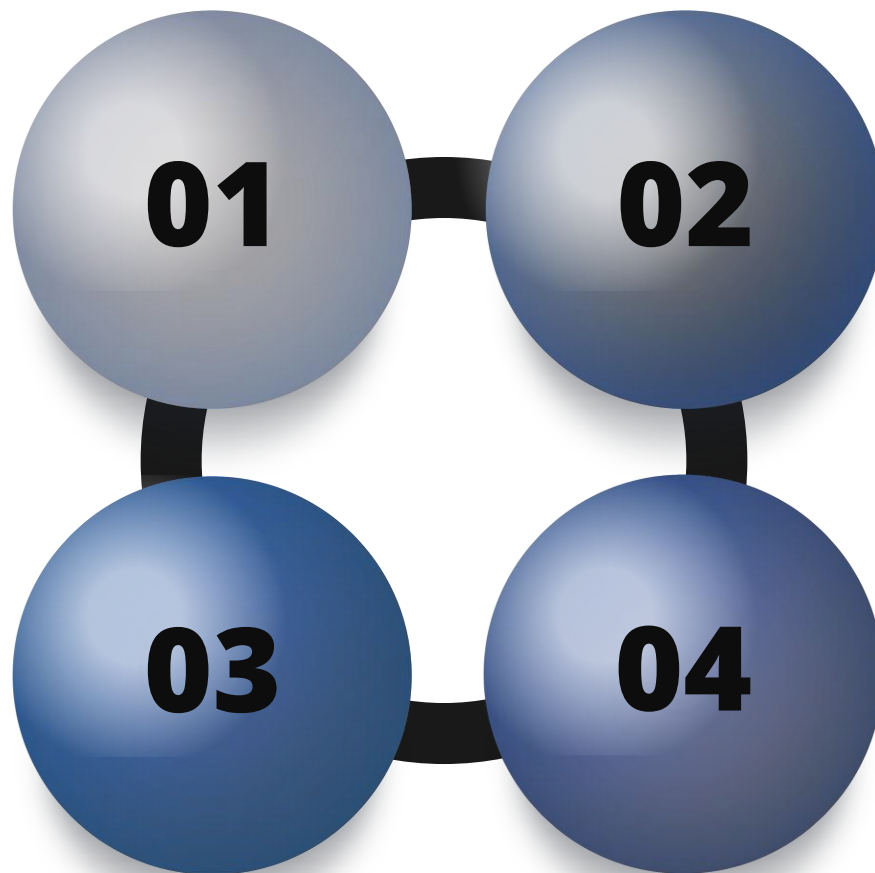
ÓLEOS E GORDURAS DE **FRITURA**

O **uso intenso** de óleos (vegetais ou animais) em processos de fritura também promove **perda de suas características**, tornando-o mais viscoso, de elevada acidez e calor específico, além de apresentar odor desagradável



DESCARTE DE ÓLEOS E GORDURAS


Resíduos de elevada carga orgânica;



Apesar de biodegradáveis → grandes impactos;

Impermeabilização do solo;

Eutrofização de corpos hídricos.



**VALORIZAÇÃO
DE
RESÍDUOS**

BIODIESEL

“O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina”

DEFINIÇÃO

BIODIESEL



Lei 11.907/2005 estabeleceu a introdução do biodiesel no Brasil;

Atualmente utiliza-se o B12 (desde março/20);

Em 2019 → 5,87 milhões de m³ (10,26 % superior ao ano anterior);

ÓLEOS E GORDURAS

BIODIESEL



Biodiesel → Óleo de soja
(principal matéria-prima ±
80%) → **70-95%** do custo;

Biodiesel de Segunda
geração → óleos e gorduras
não comestíveis (residuais →
baixo custo);

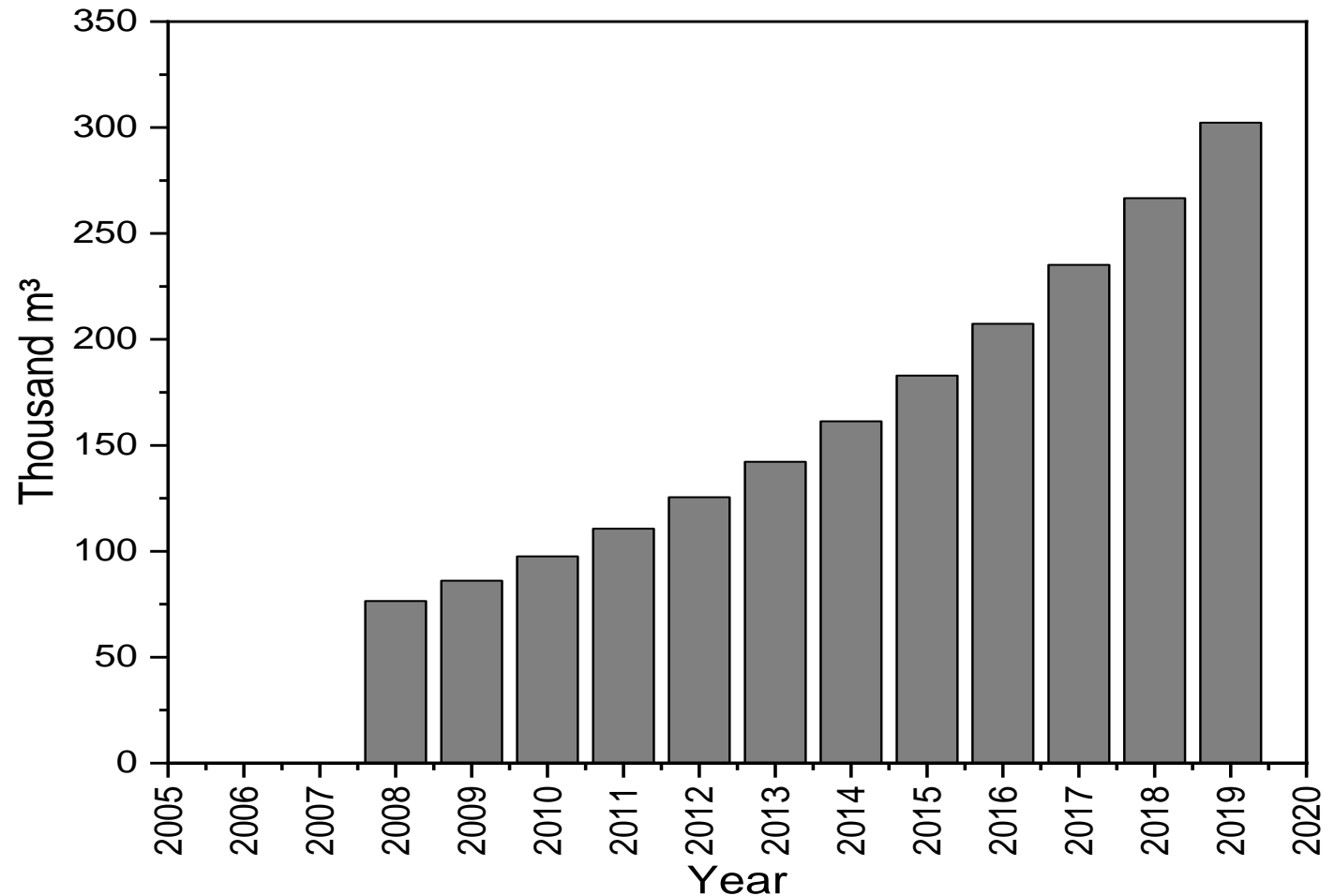
ÓLEOS E GORDURAS

BIODIESEL



ÓLEOS E GORDURAS BIODIESEL

Perfil na
produção de
biodiesel de
matérias-primas
residuais: 2005-
2019.



ÓLEOS E GORDURAS BIODIESEL

% (by weight)	Bovino	Frango	Suino	Carneiro	Pato
Lauric Acid (C12:0)	-	-	-	0.2	-
Myristic Ácid (C14:0)	2.72	0.5	1.7	3	-
Palmitic Ácid (C16:0)	25.33	24	23.2	27	17
Palmitoleic Ácid (C16:1)	2.02	5.8	2.7	2	-
Stearic Acid (C18:0)	34.7	5.8	10.4	24.1	4
Oleic Ácid (C18:1)	29.87	38.2	42.8	40.7	59.4
Linoleic Ácid (C18:2)	0.75	23.8	19.1	2	19.6
Linolenic Ácid (C18:3)	-	1.9	64.7	-	-

ÁCIDOS SATURADOS OU MONOINSAT. → n. de cetano; calor de combustão; viscosidade; índice de peróxido; auto-oxidação.

Desvantagens:

- Elevado teor de Ácidos Graxos Livres (AGL);
- Composição heterogênea;
- Impurezas no óleo residual;
- Ponto de fusão mais elevado (locais frios);
- Atendimento de parâmetros.

ÓLEOS E GORDURAS BIODIESEL



Parâmetros para regulamentação do Biodiesel (ANP)

- 22 parâmetros;
- Consulta pública;
- Base em parâmetros europeus.

ÓLEOS E GORDURAS BIODIESEL





**VALORIZAÇÃO
DE
RESÍDUOS**

**GREEN
DIESEL**

Diesel verde também é conhecido como:

- HRD (Hydroprocessed Renewable Diesel);
- HVO (Hydrotreated Vegetable Oil);
- diesel renovável;
- óleo vegetal hidrogenado.

ÓLEOS E GORDURAS

DIESEL VERDE



Origem biológica (óleos vegetais e gorduras animais);

Apresenta estrutura química baseada em alcanos, que em geral contém entre 12-18 carbonos (faixa de tamanho de cadeia semelhante ao diesel);

1ª geração: óleos comestíveis;

2ª geração: óleos não comestíveis;

3ª geração: óleos e gorduras residuais;

4ª geração: óleo proveniente de algas.

Nikolopoulos et al. (2020)

ÓLEOS E GORDURAS

DIESEL VERDE



DIESEL VERDE

PROCESSO

- Hidrogenação → materiais graxos (oxigênio é removido das moléculas de triglicerídeo sendo convertidos em água (ARVIDSSON et al. 2011).
- Temperaturas que variam entre 240-360 °C;
- Pressões que podem alcançar até 80 bar.

DIESEL VERDE

PROCESSO

- Assim como biodiesel requer um álcool, o diesel verde requer hidrogênio;
- Catalisadores heterogêneos:
 - *metais nobres (isentos de enxofre);*
 - *metais não nobres;*
 - *nitretos metálicos;*
 - *etc.*

DIESEL VERDE PROCESSO

Decarbonylation:



Reduction:



- Maiores proporções de mistura com diesel;
- Elevado número de cetanos;
- Boa estabilidade oxidativa;
- Não contém enxofre;
- Reduz até 40% emissões de NOx frente ao biodiesel;

VANTAGENS

DIESEL VERDE



DIESEL VERDE X BIODIESEL

Tabela 1. Comparativo de parâmetros sobre a produção de HDR, biodiesel supercrítico (BS) e biodiesel alcalino homogêneo (BAH) para planta de capacidade de 100.000 toneladas ano⁻¹

Parâmetros	HDR	Biodiesel supercrítico	Biodiesel alcalino
Temperatura (°C)	390	300	60
Pressão (Mpa)	13,8	20	0,4
Tempo de Reação	1,1 h	120-400 s	1,8 h
Conversão média (%)	96	97	95
Consumo energético (MW/ano)	73.608 aut. 22.270 ref.	63.320	93.040
Consumo (kW/kg produto)	0,74 aut. 0,23 ref.	0,63	0,93
Investimento total (em milhões de dólares)	56.822 aut. 27.507 ref.	58.185	30.071

Março de 2020, a ANP abriu consulta pública (Consulta nº3, 2020) com objetivo de obter subsídios e informações → especificação do diesel verde e obrigações quanto a seu controle de qualidade;

Segundo Ubrabio (2020) → expectativa a utilização de misturas entre os três combustíveis (**diesel verde, biodiesel e diesel mineral**).

BRASIL

**DIESEL
VERDE**



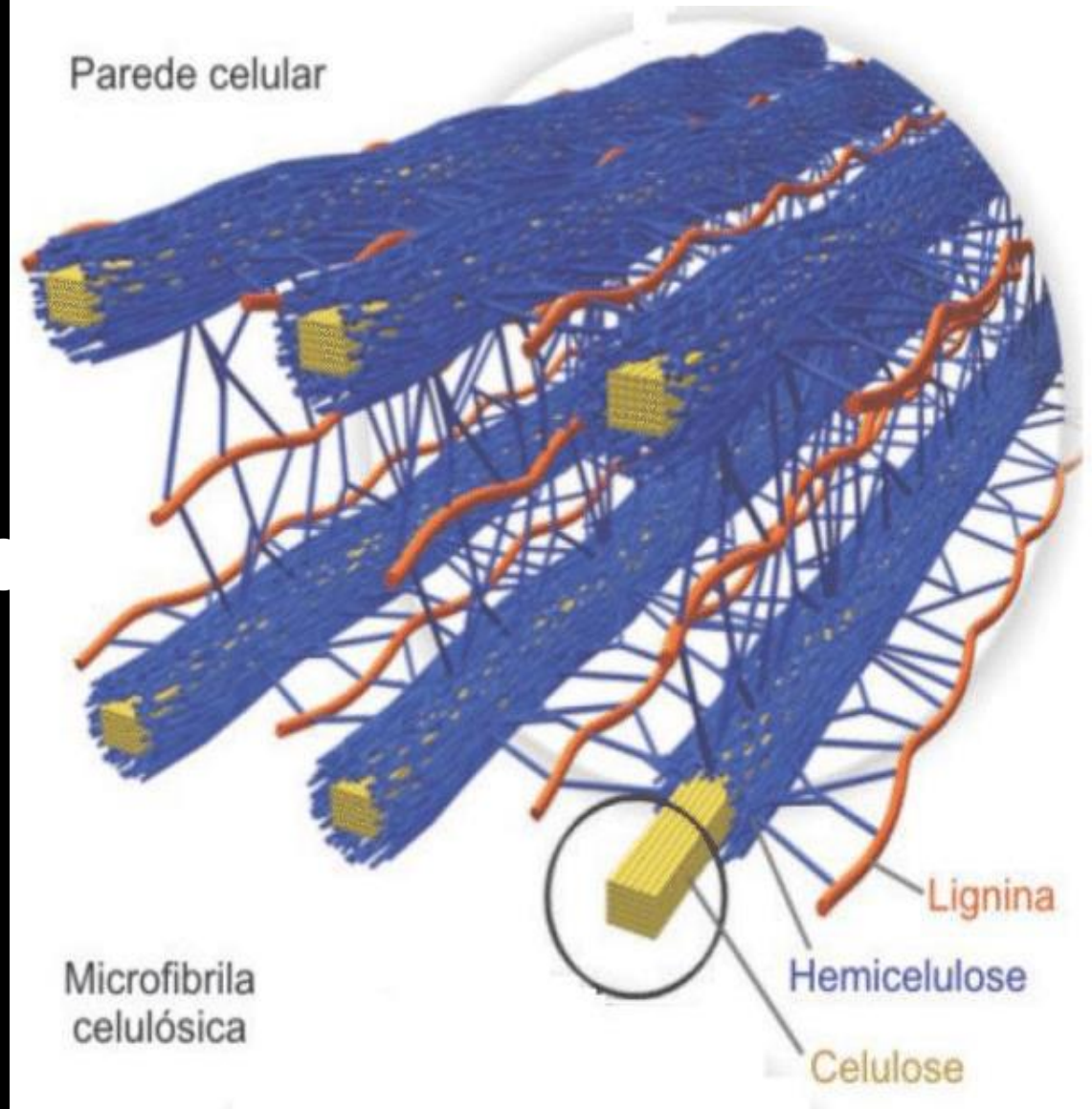


RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Lignina: Polímero aromático, tridimensional de elevado peso molecular, inibidor de digestibilidade.

Hemicelulose: Derivam da glicose (monossacarídeos xilose e manose – pentoses e hexoses), alta complexidade; amorfa.

Celulose: Polímero de glicose.



Celulose: Polímero mais rico do planeta;

Fontes:

Resíduos florestais
(briquetes, lenha, carvão);

Resíduos de origem agrícola
(palha, bagaço, cascas);

Resíduos Lignocelulósicos



Dados - Brasil

- 43,5 milhões de sacas de café (2015);
- 2º maior produtor de milho do mundo;
- Responsável por metade do açúcar comercializado mundialmente.

Resíduos Lignocelulósicos

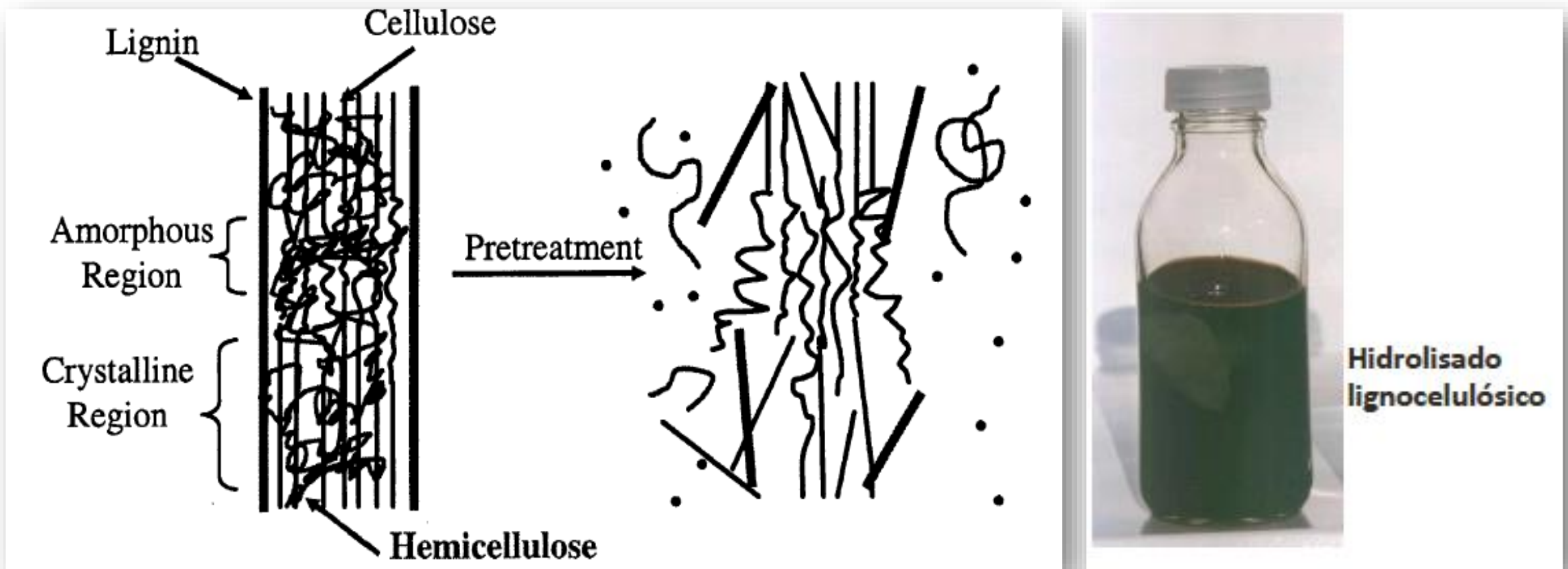




**VALORIZAÇÃO
DE
RESÍDUOS**

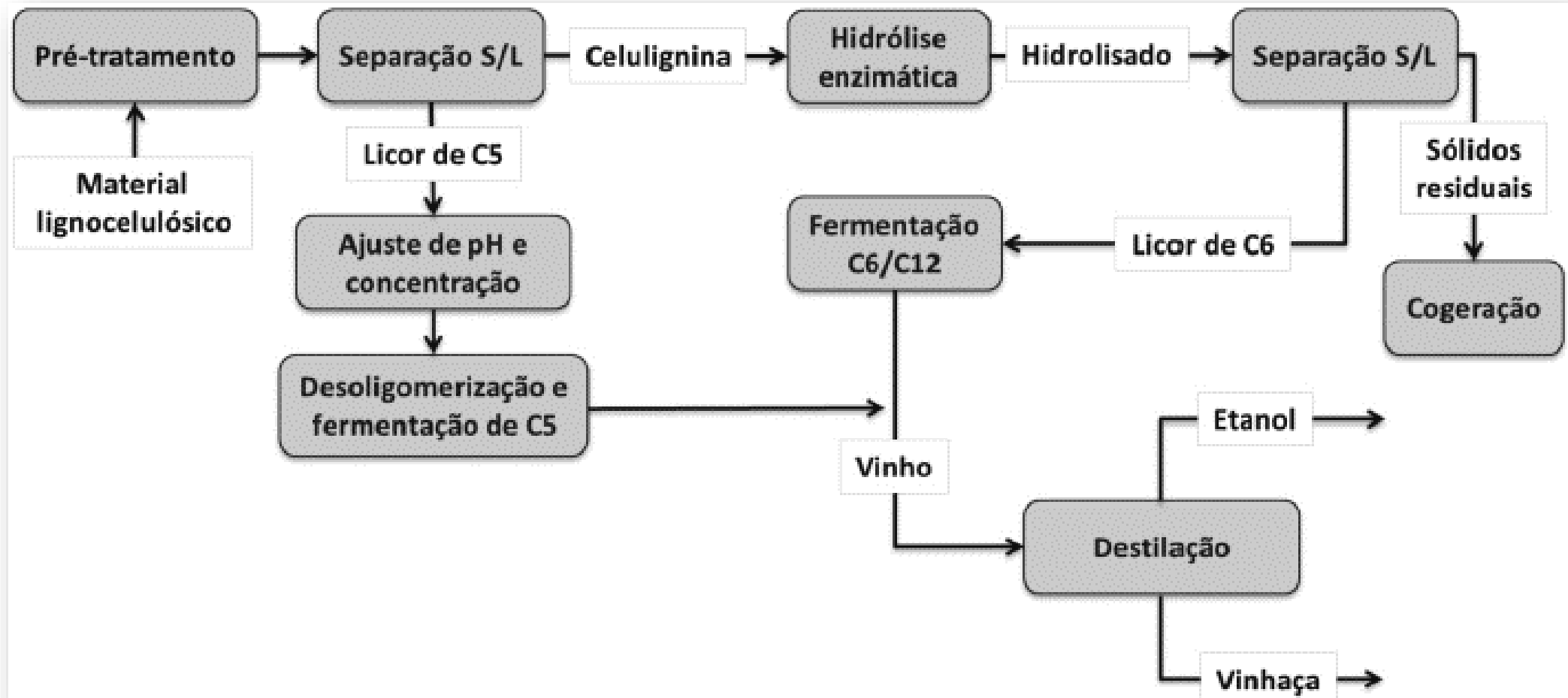
**ETANOL
2G**

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



Ácidos; bases; Explosão a vapor; Expansão da fibra em amônia (AFEX); Fermentação Simultâneas (SSF); dentre outros.

ETANOL DE 2ª GERAÇÃO



Matéria-prima:

→ Abundante;

→ Baixo custo;

→ Não alimentício.

Resíduos Lignocelulósicos

VANTAGENS
DO ETOH 2G



→ Elevado custo de enzimas;

→ Problemas na separação das pentoses;

→ Transporte de resíduos do campo.

Resíduos Lignocelulósicos

DESVANTAGENS DO ETOH 2G

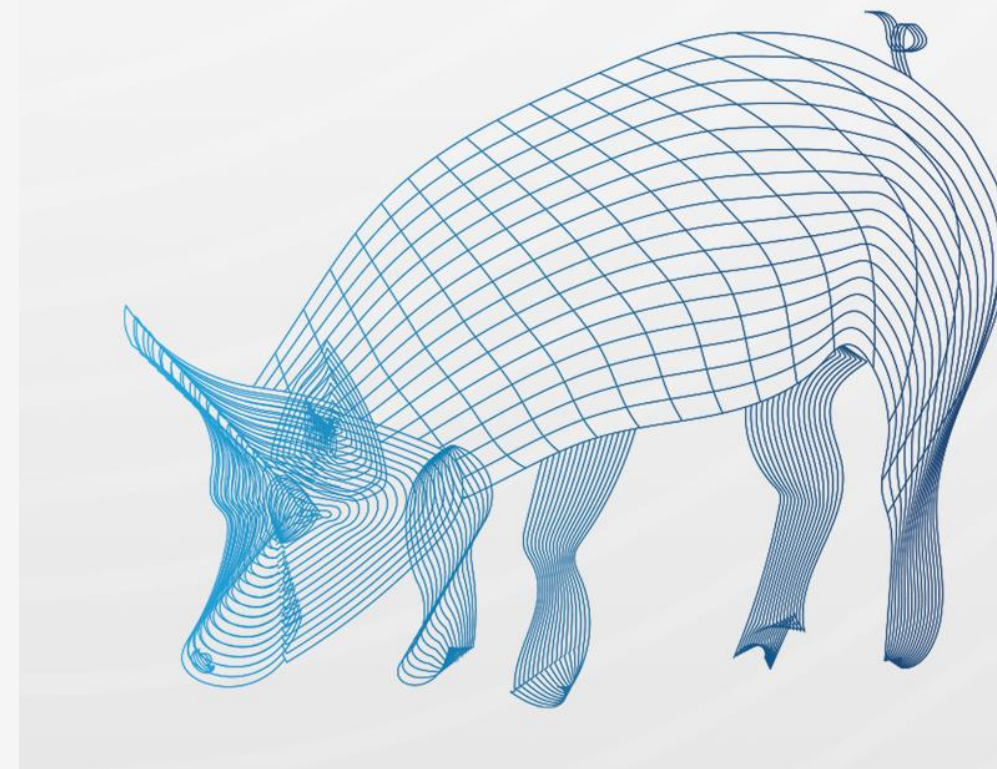




**EFLUENTES
NÃO GRAXOS**

ARS

- **3,97 milhões** de toneladas (produção) e **646 mil toneladas** (exportação) → 2018;
- Santa Catarina e Paraná que disparam com **26,26%** e **21,34%**, respectivamente;
- Potencial poluidor **3,5 x** maior que humano;
- **300 milhões de litros** de efluentes por dia.



ARS

- **Criação intensiva** → potencial poluidor (urina, fezes, água desperdiçada de bebedouros, antibióticos, etc.);
- Fonte interessante de nutrientes balanceados (fertilizante);
- Boa relação C/N;
- pH neutro/alcalino.



PECUÁRIA DE LEITE

Brasil

- 6º maior produtor mundial;
- Produção de 33,8 bilhões de litros;
- 16,5 milhões de vacas de leite;
- Região sul → 20,6% da produção nacional → maior produtividade do país.



PECUÁRIA DE LEITE

Cada animal produz aproximadamente até 200 litros de efluente dia (somado água de limpeza) → manter sanidade;

Alimento muito nutritivo (66% de aproveitamento);

Elevada carga orgânica, rica em nitrogênio, próximos a neutralidade.



CAMA DE AVIÁRIO

- Região sul → concentração de produção (mais de 50% da produção nacional);
- Produção de cama (cobertura vegetal, fezes, água, desperdício de ração, etc.);
- Composição em nutrientes (elevado teor de N);
- pH básico.



VINHAÇA

- Produção incentivada pelo **Pró-álcool**;
- Brasil → **Maior produtor** de cana;
- **625,96 milhões** de toneladas;
- **28,16 bilhões** de litros de etanol;
- Paraná → **30 grandes usinas**.



VINHAÇA

- Forte odor
- 8 a 15 pH
- álcool presente
- Até 422 mg/L
- Açúcar (baixo pH, mg/L), e

Fonte: RAMOS E CECHINEL, 2009	Concent. (mg/L)
pH	4,15
DQO	16949,76
Sólidos Totais	25154,61
Fósforo Total	60,41
Nitrogênio	356,63
Nitrogênio Amoniacal	10,94
Potássio Total	2034,89



MANIPUEIRA

- Brasil → Produção de 21,08 milhões de toneladas de mandioca (2016);
- Quarto maior produtor **mundial**;
- **Paraná** → segundo maior produtor (14,79%)
→ maior processador de fécula;
- 536,6 mil toneladas de fécula (2018);



MANIPUEIRA

→ Efluente proveniente do processo de fabricação da farinha e fécula, pela prensagem da massa ralada da mandioca;

→ Alta composição em carboidratos e minerais;

Características: líquido leitoso rico em açúcares, derivados cianogênicos e outras substâncias.

A linamarina é um glicosídeo cianogênico tóxico, precursor do ácido cianídrico (Cassoni e Cereda, 2011; GONZAGA et al., 2007).



GLICEROL RESIDUAL

- Produção de Biodiesel;
- Reação → Geração de Biodiesel e Glicerol:
10 kg de glicerina para cada 100 kg de biodiesel.
- Glicerina refinada → diversas aplicações;
- Glicerina residual → água, NaOH, ác. graxos, etc.



OUTROS RESÍDUOS

- Efluente da indústria cervejeira;
- Efluentes de laticínios;
- Plásticos e espumas biodegradáveis;
- Dentre outros.





**VALORIZAÇÃO
DE
RESÍDUOS**

BIOGÁS

BIOGÁS



Poder calorífico médio de
 29 MJ m^{-3}



Obtenção via biodigestão
anaeróbia



(60-90% CH_4) (10-40%
 CO_2)



Diversas aplicações

DIGESTÃO ANAERÓBIA



Hidrólise enzimática



Acidogênese



Acetogênese



Metanogênese

FATORES QUE AFETAM O PROCESSO



Temperatura
psicrofílicas (<20°C);
Mesofílica (20-40°C);
Termofílica (>45°C).

SV e carac. Sólidos
SV; SV inferior a 8%

pH
Próximo a neutralidade

TRH
Variável

AV/AT
Inferior a 0,5

Relação C/N
20-30;
30-35;



BIODIGESTORES

BIODIGESTOR LAGOA COBERTA



CARACTERÍSTICAS

- Teoria → Sem mistura longitudinal;
- Na prática → Tubular e laminar;
- Lodo, escumas, flotados, etc.

VANTAGENS x DESVANTAGENS

- Instalação e operação simples, robustos, boa eficiência;
- Vazamentos, baixas taxas, baixa carga orgânica volumétrica (0,3-0,5 kgSV/m³ dia), vida útil (5 anos);

BIODIGESTOR INDIANO



Características

- Campânula, selo d'água ou substrato;
- Parede interna;
- Pressão constante;
- Custo.

BIODIGESTOR INDIANO



VANTAGENS x DESVANTAGENS

- Estabilidade de temperatura (abaixo do solo), pequenas áreas, eficiência considerável, vida útil (20 anos);
- Elevado custo da cúpula, possibilidade de entupimentos em encanamentos, não indicado em áreas de lençóis freáticos (infiltração), normalmente pequenas propriedades.



<https://www.youtube.com/watch?v=RxDQJ6wzh40>

BIODIGESTOR CHINÊS



Utilização

- Programas asiáticos → + de 45 milhões;
- Um dos modelos mais populares do mundo.

Características

- Robusto;
- Construção em alvenaria (sem campânula);
- Cilíndrico, teto abobadado;
- Princípio de prensa hidráulica.

BIODIGESTOR CHINÊS



VANTAGENS x DESVANTAGENS

- Estabilidade de temperatura (abaixo do solo);
- pequenas áreas;
- baixas cargas de sólidos;
- baixo custo, simples.
- Vazamentos de gás;
- entupimentos em encanamentos;
- conhecimentos de construção;
- não indicado em áreas de lençóis freáticos (infiltração);
- normalmente pequenas propriedades.



BIODIGESTOR UASB



Utilização

- Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Alta Eficiência;
- Desenvolvido na década de 70;

Características

- Fluxo ascendente;
- Leito fluidizado;
- Alta eficiência;
- Baixa carga de sólidos (inferior a 1%).

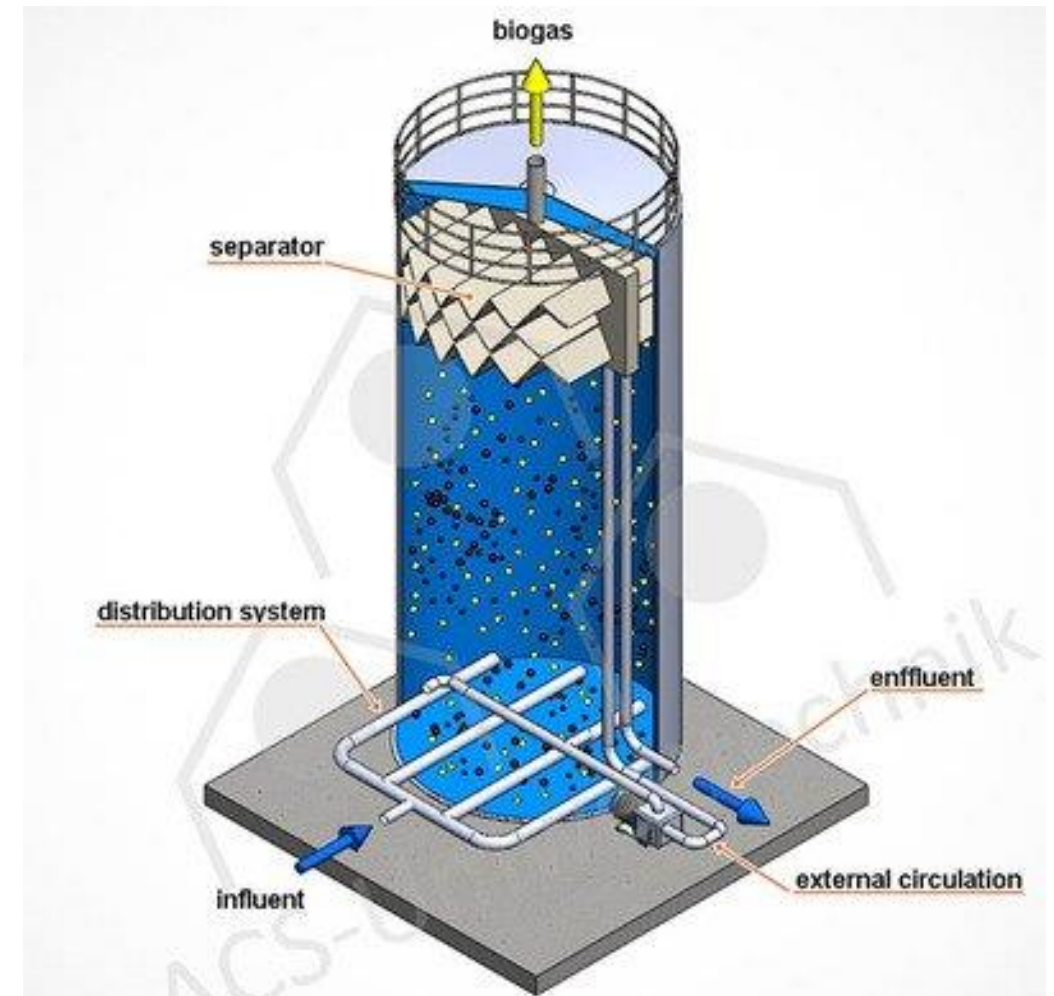
BIODIGESTOR UASB



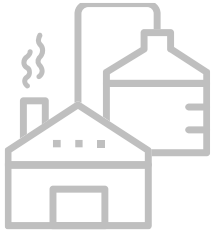
VANTAGENS x DESVANTAGENS

- Elevada eficiência (alta produção gás e remoção de matéria orgânica);
- Baixo TRH;
- COV - 0,5-8,0 kgSV/m³dia

- Baixa carga de sólidos;
- Elevados tempos de partida;
- Qualidade dos grânulos;



BIODIGESTOR CSTR



Utilização

- Reatores de mistura completa;
- *Continuous stirred-tank reactor*;
- 90% do total de biodigestores na Europa.

Características

- TRH médio de 15 a 20 dias;
- Elevadas cargas orgânicas;
- Sistema de agitação;
- Não possuem conformação específica.



Hunan Along New Energy Technologies Co., Ltd.

BIODIGESTOR CSTR

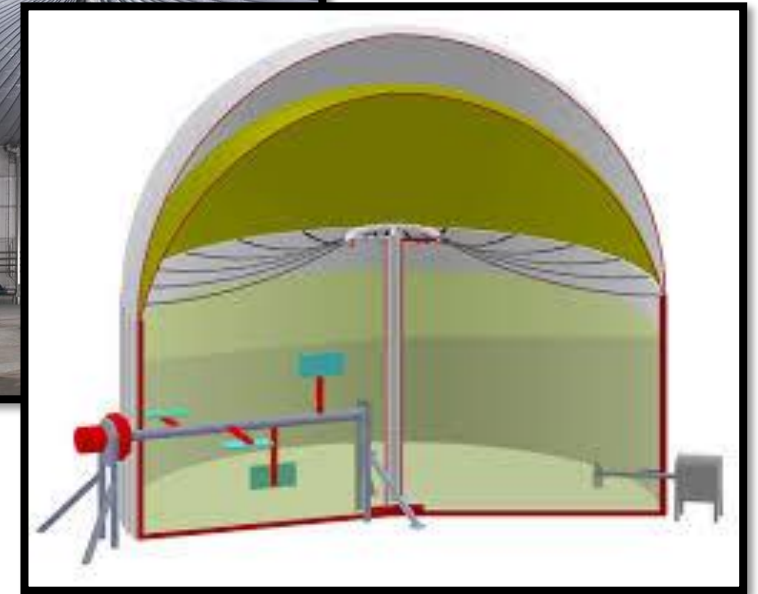


Agitação

- Mecânica;
- Hidráulica;
- Pneumática.

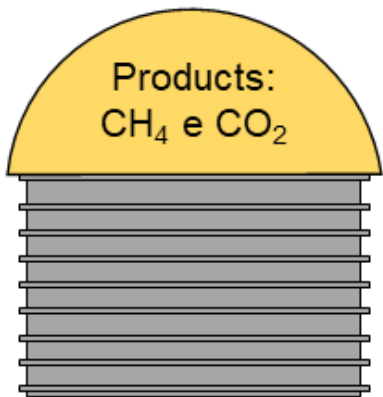
VANTAGENS x DESVANTAGENS

- Baixo custo operacional;
- Elevado nível de controle
- Elevado contato células x substrato;
- Aplicação em larga escala;
- Elevado custo de projeto e de manutenção.



DIVISÃO DE FASES

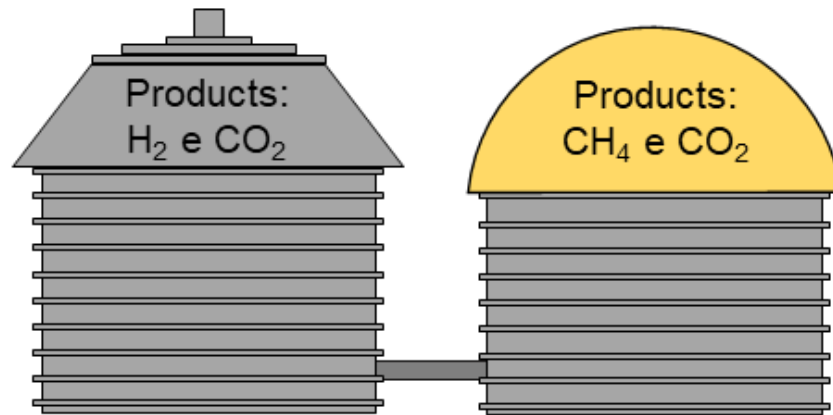
Single-stage



pH → 6.5-7.5
HRT → 20-30 days.

AD phases:
hydrolysis,
acidogenesis,
acetogenesis,
methanogenesis.

Two-stage



pH → 5.0-6.0
HRT → 2-4 days.

AD phases:
hydrolysis,
acidogenesis,
acetogenesis.

pH → 6.0-8.0
HRT → 8-10 days.

AD phases:
methanogenesis.

Hidrólise enzimática



Acidogênese



Acetogênese



Metanogênese

H₂

CH₄

HYTHANO



LITERATURA

- Infinitude de **pesquisas**;
- Possibilidade de junção de **rotas** e **combustíveis**;
- Conceito de **BIORREFINARIAS**;
- **Diversos** **outros** processos e Biocombustíveis.



OBRIGADO PELA

ATENÇÃO

pa.cremonez@gmail.com