



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia
Disciplina: Combustíveis e Biocombustíveis

Biomassa

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheuefele

2018
Palotina - PR

Conteúdo

1. Definições e conceitos
2. Questões sócio-ambientais
3. Sistemas dendroenergéticos: Florestas nativas, Cultivos energéticos, Biomassa Aquática, Resíduos e subprodutos da biomassa, Resíduos e subprodutos da biomassa
4. Caracterização dos recursos dendroenergéticos
5. Controle de qualidade e análises físico-químicas específicas
6. Processos básicos de conversão
7. Aplicações
8. Restrições à disponibilidade

Conteúdo

1. **Definições e conceitos**
2. **Questões sócio-ambientais**
3. Sistemas dendroenergéticos: Florestas nativas, Cultivos energéticos, Biomassa Aquática, Resíduos e subprodutos da biomassa, Resíduos e subprodutos da biomassa
4. Caracterização dos recursos dendroenergéticos
5. Controle de qualidade e análises físico-químicas específicas
6. Restrições à disponibilidade
7. Processos básicos de conversão
8. Aplicações

Referências Bibliográficas

▶ Bibliografia sugerida:

- ▶ Cortez, L.A.B.; Lara, E.E.S.; Olivares Gómez, E. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- ▶ Lara, E.E.S.; Venturini, O.J.; Moura, A.G. **Biocombustíveis**. Vol. 1e Vol. 2. Ed. Interciência, 2012.
- ▶ Nogueira, L.A.H. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**, 2ª Ed., 2003.

▶ Bibliografia complementar:

- ▶ Borzani, W.; Schmidell, W.; Lima, U.A.; Aqarone, E. **Biotechnologia Industrial: Fundamentos** – Vol. 1. São Paulo: Editora Blücher Ltda., 2001, 254 p.
- ▶ Schmidell, W.; Lima, U.A.; Aqarone, E.; Borzani, W. **Biotechnologia Industrial: Engenharia Bioquímica** – Vol. 2. São Paulo: Editora Blücher Ltda., 2001, 541 p.
- ▶ Lima, U.A.; Borzani, W.; Schmidell, W.; Aqarone, E. **Biotechnologia Industrial: processos fermentativos e enzimáticos** – Vol. 3. São Paulo: Editora Blücher Ltda., 2001, 254 p.
- ▶ Fogler, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, LTC, 4ª Ed., 2009, 892 p.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
Programa de Pós-graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais
Disciplina: Tecnologia de Bioprodutos

Contato

Contato:

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheuefele
Universidade Federal do Paraná - UFPR - Setor Palotina
Departamento de Engenharias e Exatas - DEE
Email: fabianoscheuefele@ufpr.br (fabianoscheuefele@gmail.com)

Apresentação

▶ Área de formação?

▶ Caráter da disciplina:

- ▶ Abrangente e diversificado
- ▶ Exploratória

Introdução

► O que é Biomassa???

Biomassa

► Definição de biomassa

“O termo **Biomassa** (em termos de ecologia) refere-se ao total de **matéria orgânica**, morta ou viva, existente nos organismos (animais ou vegetais) de uma determinada comunidade ou ecossistema, ou seja, a massa total de matéria orgânica que se acumula num espaço vital.”

- Biomassas (“resíduos”) podem ser recuperadas ou obtidas de:
 - resíduos florestais, agrícolas, pecuários e até mesmo urbanos (RSU)

Potencial futuro: Aproveitamento de resíduos em geral e biomassas subaproveitadas

- Destinação em algumas aplicações convencionais como:

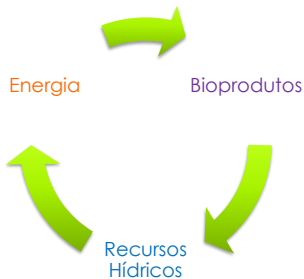
1. fertilização dos solos para agricultura
2. produção de **energia primária**

Aplicações mais tecnológicas:

- Bioprodutos
- Biocombustíveis

► **Energia primária:** é toda a forma de energia disponível na natureza antes de ser convertida ou transformada (e.g. combustíveis crus, a energia solar, a eólica, a geotérmica, dentre outras).

Biomassa



Biomassa

► Definições (ponto de vista energético):

“O termo **biomassa** abrange os derivados recentes de organismos vivos utilizados como **combustíveis** ou para a sua **produção**.”

“Qualquer material derivado da vida vegetal e que seja renovável em um período de tempo inferior a 100 anos.”

► Definição de biomassa:

- Combustíveis tradicionais (fósseis) são **desconsiderados**
 - petróleo, carvão mineral e xistos betuminosos
 - **não** são considerados **renováveis**
 - apesar de serem derivados da vida vegetal

► Termo “biomassa”

- vem se popularizando significativamente nos últimos anos
- devido às crescentes preocupações relacionadas às **fontes de energia**

Problemática e contexto ambiental

► Atualmente

► Problemática:

► Binômio: **Energia x Meio Ambiente**

- Escassez de combustíveis fósseis
- Poluição devido ao seu uso excessivo e crescente
 - Efeito estufa, Aquecimento global, dentre outros → Alterações climáticas
- Crescimento populacional e industrial
 - Entrantes de mercado (e.g. China, Índia)
 - Maior consumo de fontes energéticas
 - Competição energia x alimento (e.g. soja)
 - Biocombustíveis de 1ª geração

Poluição atmosférica atinge nível perigoso em Xangai

Atividade de ar limpo e visível em fábricas e construções foram limitadas. Ar pesado impediu visibilidade e levou índice de qualidade do ar para o nível de 300.

Conscientização ambiental

► Eventos Internacionais

► Discussão e cobrança

- ✓ Em 1992, evento (ECO-92)
 - ✓ Conferência das Nações Unidas
 - sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento sustentável
 - Rio de Janeiro problemas ambientais elaboração de projetos ambientais Agenda 21.
 - ✓ finalidade: discutir sobre desenvolvimento sustentável;
- ✓ ECO-92 → consolidou a ideia de estabelecer padrões internacionais para política ambiental das indústrias;
 - ✓ Surgimento da ISO 14000 (Normas ambientais)



Protocolo de Kyoto

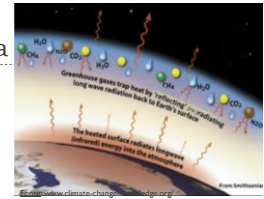
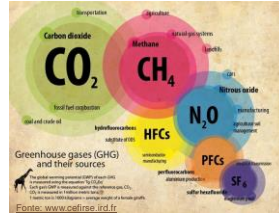


Instrumento internacional

- ▶ Discutido e negociado (1997) na cidade de Kyoto (Japão)
 - ▶ Entrou oficialmente em vigor em 2005
- ▶ **Objetivos:** reduzir as emissões de gases poluentes (GEE)
 - ▶ efeito estufa e o aquecimento global
 - CO₂, CH₄, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos fluorados, outros compostos de enxofre
- ▶ **Sugestões do Protocolo:**
 - I. Aumento no uso de fontes de energias limpas (biocombustíveis, energia eólica, biomassa e solar);
 - III. Proteção de florestas e outras áreas verdes;
 - III. Otimização de sistemas de energia e transporte, visando o consumo racional;
 - IV. Diminuição das emissões de metano, presentes em sistemas de depósito de lixo orgânico;
 - V. Definição de regras para a emissão dos **créditos de carbono**¹

¹ **Créditos de carbono:** certificados emitidos para uma pessoa ou empresa que reduziu a sua emissão de gases do efeito estufa (GEE); Convenção: 1 tonelada de dióxido de carbono (CO₂) corresponde a um **crédito de carbono**.

Gases do efeito estufa



Potencial de aquecimento global dos GEE:

- CO₂ - Dióxido de Carbono = 1
- CH₄ - Metano = 21
- N₂O - Óxido nítrico = 310
- HFCs - Hidrofluorcarbonetos = 140 - 11700
- PFCs - Perfluorcarbonetos = 6500 - 9200
- SF₆ - Hexafluoreto de enxofre = 23900

Obs: O potencial de aquecimento global do gás metano é 21 vezes maior do que o potencial do CO₂.

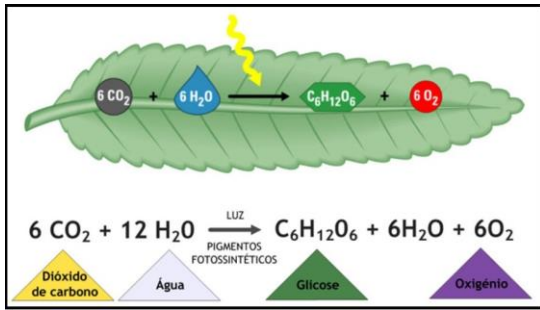
Acordo de Paris (2015)



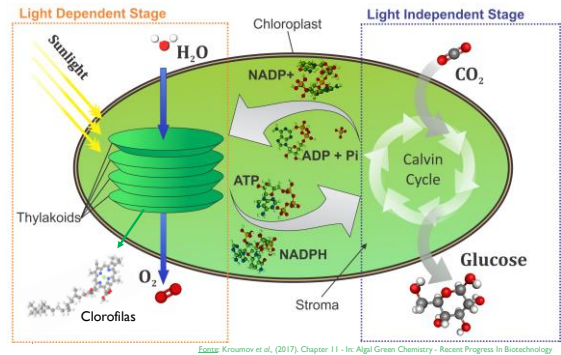
- ▶ Acordo de Paris
 - ▶ Tratado no âmbito da **Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança de Clima** [UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change]
 - ▶ Rege medidas de **redução de emissão dióxido de carbono** a partir de 2020
 - ▶ Acordo foi negociado durante a COP-21, em Paris e foi aprovado em 12 de dezembro de 2015
- ▶ **Objetivos:**
 - a) Assegurar que o **aumento da temperatura média global** fique **abaixo de 2°C** acima dos níveis pré-industriais e prosseguir os esforços para limitar o aumento da temperatura a até 1,5°C acima dos níveis pré-industriais, reconhecendo que isto vai reduzir significativamente os riscos e impactos das alterações climáticas;
 - b) Aumentar a capacidade de adaptação aos impactos adversos das alterações climáticas e promover a resiliência do clima e o baixo desenvolvimento de emissões de gases do efeito estufa, de maneira que não ameace a produção de alimentos;
 - c) Criar fluxos financeiros consistentes na direção de promover baixas emissões de gases de efeito estufa e o desenvolvimento resistente ao clima. (e.g. H2020)

Fonte: futurism.com

Ciclo do carbono – Energias renováveis



Ciclo do carbono – Fotossíntese



Biomassa e energia

- ▶ **Energia solar:**
 - ▶ atinge a superfície terrestre é gigantesca (173.000 TW – terawatt - 10¹²)
 - ▶ **17.000 vezes** o consumo humano de combustíveis fósseis
- ▶ **Biomassas:**
 - ▶ Limite máximo* de eficiência de captura de radiação solar até *15% (<1%)
- ▶ Energia capturada por fotossíntese
 - ▶ **Aproximadamente 140 TW**
 - ▶ Pequena porcentagem da energia solar disponível ao nosso planeta
- ▶ Apesar disso, o volume total de biomassa produzido → **significativo**
 - Acima de **10 vezes demanda energética humana**
 - ≈100 bilhões de toneladas de carbono → convertidas à biomassa a cada ano
- ▶ **Biomassas:**
 - ▶ Armazenamento **Energia Solar** em **Energia Química** (Ligações)
 - ▶ Condições Limite → Centenas a Milhares de Anos

Fonte: (Abbasi & Abbasi, 2010)

Distribuição de biomassas no mundo

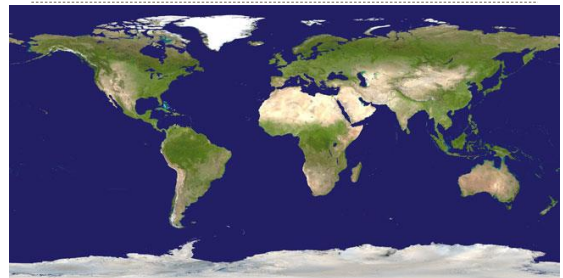
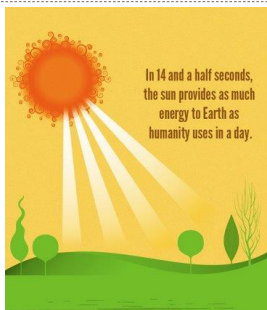


Figura 1. Distribuição da biomassa na Terra. Fonte: NASA

Biomassa e energia



▶ Fonte: Clean Technica. Acesso em 07/03/2016 <http://cleantechnica.com/2012/04/18/in-14-and-a-half-seconds/solar-energy-potential/>

Contexto

- ▶ **Modificação na base energética e produtiva**
 - ▶ **Necessária** (fatores ambientais e energéticos)
 - ▶ **Limitantes:**
 - ▶ Tecnologias já estabelecidas (e.g. Indústria do Petróleo, Automobilística, etc)
 - ▶ Fatores externos:
 - **Macroambiente:**
 - Ambiente Internacional
 - Político-legal
 - Econômico
 - Tecnológico
 - Demográfico
 - Social e natural
- ▶ **Contexto:**
 - ▶ Incentivo/necessidade do fontes de energia e produtos
 - ▶ Renováveis, não-poluente, economicamente viáveis
 - **Biomassa**

Fatores Externos (Macroambiente)

Contexto Internacional | Econômico | Político Legal

Exemplo Histórico:

- Crise do petróleo → Pró-álcool
- Mudança no contexto político internacional
 - Guerra no Oriente Médio
 - Crise econômica (crise do petróleo)
- Levou à nova postura política do país
 - Modificações drásticas em vários setores
 - Sector sucroalcooleiro (Aumento de produção de álcool)
 - Sector automobilístico (Montadoras – carro à álcool)



Perspectiva (Brasil) → Futuro

- Emprego de biomassa → Base matriz energético-produtiva (Grande Potencial)
 - Diversificação da matriz energética (Solar, Eólica e Biomassa) para base renovável
 - "Green Chemistry"
- Apesar da influência econômico-política (interna e externa)

Fatores

EUA e URSS discutem plano para o cessar-fogo

Arabes usam o trunfo: petróleo é racionado

Contexto Político Mundial: Guerra fria

Conflitos internacionais (Oriente Médio):
Economia mundial (nacional) influenciada (Aumento do barril de petróleo)

No Brasil
Modificação do próprio setor:
E também de outros setores:
- Automobilístico e sucroalcooleiro

Petrobrás ativa poços fechados

Fatores Externos (Macroambiente)

G1 ECONOMIA

Mistura obrigatória de biodiesel no diesel comum passa para 10% nesta quinta

Ministério de Minas e Energia apontou que medida contribui para reduzir a importação de diesel pelo país. Demanda pela soja, matéria-prima do biodiesel, passará para 3,7 milhões de toneladas.

o governo federal elevou para 10% o percentual de mistura de biodiesel no diesel comum vendido ao consumidor. A mudança, aprovada em dezembro do ano passado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), passou a valer nesta quinta-feira (1°).

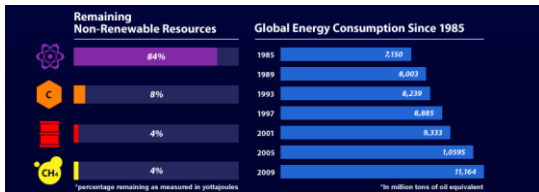
Por Eliza Cleverly, TV Globo, Brasília
01/05/2018 19:07 - Atualizado 01/05/2018 19:03

Contexto

- Brasil
 - Elevado potencial: **Biomassa**
 - Características favoráveis
 - Clima
 - Relevo
 - Extensão territorial
 - Irradiação
 - Solo
 - Poderia ser independente da indústria do petróleo e demais fontes não-renováveis
 - Devido à quantidade e diversificação de biomassa disponíveis
 - Potencial **ainda vagamente explorado** de produção de biomassa



Contextualização: Recursos energéticos mundiais



Prefixo: yotta = 10²⁴ (septilhão)

Fonte: Travel Insurance: Acesso em 07/03/2016: <http://www.travelinsurance.org/energy-consumption-resources/>

Contexto Mundial: Modificação na base energética e produtiva

THIS WEEK IN SCIENCE

October 22 - 28, 2016

Natural

Scientists make the first 3D printed organ-in-a-dish that can accurately mimic human cells.

Energy

Energy experts assert that our reliance on coal is ending globally and it will never recover.

Auto

GM's self-driving truck makes its first delivery, driving over 120 miles in the process.

Space

Europe's hegemonial alarm repeatedly changes color, shifting from blue to gold.

Energy

Spain's initiative moves the country nearer producing 50% of its energy from renewables.

Medicine

A new drug discovery could treat Alzheimer's disease and help 44 million people worldwide.

For a clickable image, visit photos.com/visualsolutions

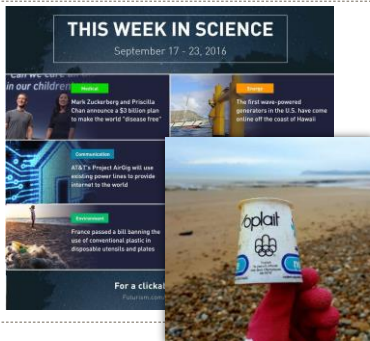
Contexto Mundial:
Modificação na base energética e produtiva



Contexto Mundial:
Modificação na base energética e produtiva



Contexto Mundial:
Modificação na base energética e produtiva



Contexto Mundial:
Modificação na base energética e produtiva



Contexto:
Modificação na base energética e produtiva



Contexto biomassa: Brasil

Tabela 1. Produção de energia primária no Brasil (em 2003).

Fonte	Contribuição (%)	Quantidade de energia (10 ⁶ tep)
Petróleo	41,9	77,2
Biomassa *	32,7	60,1
Hidráulica	14,3	26,3
Gás Natural	8,5	15,7
Urânio	1,5	2,7
Outros	1,1	1,9

* **Tonelada equivalente de petróleo (tep):** é uma unidade de energia definida como o calor liberado pela combustão de uma tonelada de petróleo cru (≈ 42 GJ = gigajoules) (utilizada para expressar grandes quantidades de energia - mais intuitivo compreender a "energia liberada em um ton de petróleo" do que a ordem de grandeza de 42 bilhões de joules = 42·10⁹ J).

Como o valor calórico do petróleo cru depende de sua exata composição química, que pode ser bastante variável, o valor exato da tep é definido por convenção e parâmetro de comparação.

tep é a unidade primordial de energia para apresentação dos balanços energéticos nacionais

Petróleo ainda ser o recurso energético mais importante na composição das matrizes energéticas da atualidade (consequência da dinâmica econômico-política subjacente à cultura mundial do petróleo)

► "Ten years ago, we thought hitting even a 25 percent wind-penetration level would be extremely challenging(...)"

Contexto biomassa: Brasil

Tabela 1. Produção de energia primária no Brasil (em 2003).

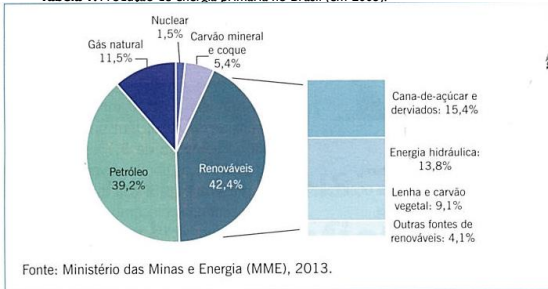
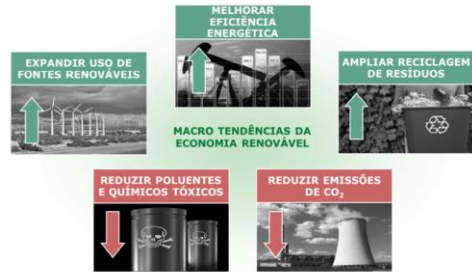


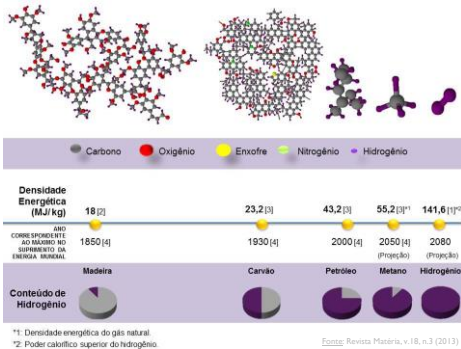
Figura 3. Fontes renováveis na matriz energética brasileira.

Macro-tendências da economia renovável



Fonte: análise Bain/ Gas Energy

Histórico de consumo de combustíveis



ISO 14000

- ▶ Cobrança/Conscientização ambiental global
 - ▶ Cobranças de todos os setores industriais
 - ▶ Fornecedor de matéria-prima até acabamento/transporte de produtos
 - ▶ Legislação (Órgão normativos: CONAMA, IBAMA, IAP, etc)
 - ▶ Cobranças cada vez mais rígidas
- ▶ Série ISO 14000
 - ▶ conjunto de normas ambientais, não obrigatórias e de âmbito internacional
 - ▶ possibilita a obtenção da certificação ambiental
 - ▶ implementação de Sistemas de Gestão Ambiental
- Norma elaborada pela International Organization for Standardization (ISO), com sede em Genebra, na Suíça.



ISO 14000

Rotulagem ambiental

1 = Poli (tereftalato de etileno)
 2 = Polietileno de alta densidade
 3 = Poli (etireto de vinila)
 4 = Polietileno de baixa densidade
 5 = Polipropileno
 6 = Poliestireno
 7 = Outros

Nome	Simbolo	Descrição
Rotulo Ecológico		Produtos com impactos ambientais mais reduzidos ao longo do seu ciclo de vida, relativamente aos outros produtos convencionais
Rotulo Anjo azul		Para produtos e serviços; protecção ambiental e do consumidor
Energy Star		Rotulo do governo dos EUA para produtos com excepcional eficiência energética
TCO 9599		Especialmente para computadores e monitores. Especificações de aspectos ambientais, ergonómicos, de usabilidade, emissão de campos eléctricos e magnéticos
Forest Stewardship Council		Certificação de explorações florestais para a comercialização de madeira de uma forma sustentável
Pan-European Forest Certification		Certificação de florestas com uma gestão ambiental, social e economicamente viável
Rotulo		Carpetes e tapetes aprovados no programa de testes de Qualidade Ambiental de Interiores e Materiais com Baixas Emissões do "Carpet and Rug Institute's (CRI)"
IBD Suisse		Certificação de produtos animais e de agricultura biológicos
Dolphin Safe		Certificação de atum apanhado com práticas protectoras de golfinhos
Marine Stewardship Council		Para produtos marinhos provenientes de pescas com uma gestão ambientalmente orientada
Rotulo "Fair Trade"		Certificação de Comércio Justo garante que agricultores e trabalhadores recebem um preço justo pelos seus produtos e que os produtos têm maior qualidade e foram produzidos com respeito pelo ambiente (por ex. produtos de agricultura biológica)
Ponto Verde		Rotulagem obrigatória de embalagens (baseada na Directiva 94/62/CE)



Análise de ciclo de vida (ACV)

- ▶ **Avaliação do ciclo de vida (ACV)** ou "análise ambiental do ciclo de vida"
 - ▶ técnica que permite a **quantificação das emissões ambientais** ou a análise do **impacto ambiental** de um produto, sistema, ou processo.
 - ▶ É feita sobre toda a "vida" do produto ou processo
 - ▶ desde o seu início (por exemplo, desde a extração das **matérias-primas** no caso de um produto)
 - ▶ até o final da vida (quando o produto deixa de ter uso e é descartado como **resíduo**)
 - ▶ passando por todas as etapas intermediárias (manufatura, transporte, uso)
 - ▶ **Exemplos:**
 - **Sector de transporte** → Geração de gases do efeito estufa (Combustão interna)
 - Poluição na produção dos automóveis, produção dos combustíveis, etc)
 - **Sector sucroalcoólico** → "Etanol é de origem renovável" – Ciclo fechado do carbono → Não polui
 - Poluição na produção do etanol, transporte, colheita e distribuição do produto, etc)

Análise de ciclo de vida (ACV)



Perspectivas: Matriz Energético-Produtiva

- ▶ Contexto atual/Perspectivas:
 - ▶ Caminho inverso
 - ▶ Combustíveis/Produtos sustentáveis
 - ▶ Conscientização ambiental
 - ▶ Fontes renováveis
 - Ex.: Sacolas biodegradáveis
 - ▶ Integração energética de processos
 - ▶ Reúso de água



Futuro energético mundial

Perspectiva: Crescimento abrupto nos próximos anos

Solar

Eólica

Fontes renováveis de energia

Biomassa

✓ Atualmente estamos iminentes à um ponto de inflexão de crescimento de energias renováveis!

✓ Utilização extensiva de combustíveis fósseis irá findar! (em breve)

Biomassa e energia

- ▶ **Biomassa**
 - ▶ é uma **fonte de energia: limpa e renovável**
 - ▶ disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos
 - ▶ Todos os organismos capazes de realizar fotossíntese (ou derivados deles) podem ser utilizados como biomassa
 - ▶ **Exemplo:** restos de madeira, esturmo de gado, óleos vegetais ou até mesmo o lixo urbano
- ▶ Grandes esforços tem sido feitos (P&D) → obter energia a partir da biomassa – **motivos:**
 - ▶ (i) **Combustíveis fósseis:** reservas de petróleo e carvão mineral têm previsões de esgotamento
 - ▶ (ii) **Energia elétrica:** está cada vez mais escassa (já que essa energia depende da força da água no caso de hidroeletricidade) "Eólica/Solar (Intermitência)
 - ▶ (iii) **Energia nuclear:** acarreta em uma série de riscos ambientais

Biomassa e energia



Contextualização:
"Alemanha alcançou um patamar de 95% de uso de energias renováveis" (08/05/16)
 Fonte: futurism.com/germany-ran-95-renewable-energy-last-sunday/
"Alemanha poderia ser um modelo de como se obter energia no futuro"
 A revolução energética desta nação europeia a tornou líder na substituição de usinas nucleares e combustíveis fósseis por tecnologias de energia eólica, solar e biomassa.
 Fonte: ngn.nationalgeographic.com/2015/11/climate-change/germany-renewable-energy-revolution-text0

Futuro energético mundial

Perspectiva: Crescimento abrupto nos próximos anos

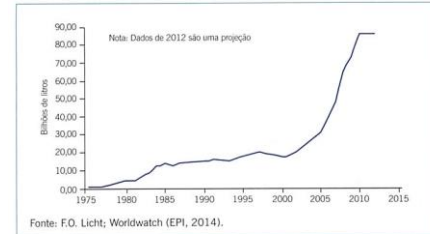


Figura 4. Produção mundial de etanol (1975-2012).

Futuro energético mundial

Perspectiva: Crescimento abrupto nos próximos anos

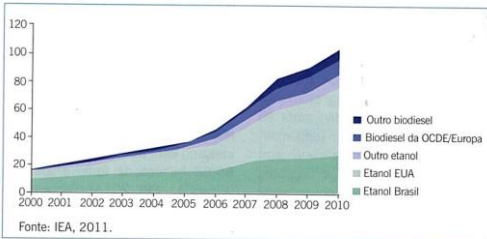


Figura 1. Produção mundial de biocombustíveis (2000-2010).

Futuro energético mundial



► Tecnologias/Fontes de energia renováveis estabelecidas

► **Ex:** Eólica, Solar, Maremotriz, Hídrica, Geotérmica
 ► São aplicáveis apenas para a produção de **energia elétrica**

► **Problemática:** Eólica e solar
 ► Consideradas "Energia Renováveis Variáveis - VRE"
 □ São **intermitentes** (i.e. dependentes de condições ambientais - $\dot{e} = f(U_{dir}, \theta)$)

► **Demanda energética:**
 ► Mais da metade do consumo energético atual:
 □ **Biocombustíveis líquidos**
 □ **Origem fóssil:** Diesel, Gasolina, etc (Tradicional)
 ↓
 □ **Origem renovável:** Bioetanol, Biodiesel (Biomassa), Metanol (Syngas - Biomassa)

Conclusões

- **Contexto:**
 - Potencial inexplorado → Necessário
 - Apenas solar e eólica → não suprirão a demanda energética mundial
- **Demanda:**
 - Desenvolvimento de recursos energéticos "Carbon-neutral"
 - **Biocombustíveis:** a partir de biomassa

► **Pergunta:** Qual a linha de pesquisa que irão desenvolver no PPG2?

Futuro da energia (?)

Obs: Importante ressaltar
 Desenvolvimento ou retrocesso de uma tecnologia/processo depende de uma série de fatores além dos tecnológicos
 ■ Especialmente econômicos/políticos

Britain goes a day without coal-fired power for first time since the 1880s

Natural gas, nuclear, wind, biomass, solar

Source: National Grid

THE VERGE

Great Britain goes without Coal Generation for 24 hours

From 00:00 GMT on 19th April 2017, the UK's power grid has been supplied by other sources for 24 hours.

Source: National Grid

NIG Control Room

National Grid can confirm that for the past 24 hours, it has supplied GB's electricity demand without the need for fossil generation.

7:19 PM - 23 Apr 2017

1,362 1,277

Donald Trump promises to bring back coal jobs but experts disagree

Lifting a moratorium against leases for coal mining on public lands will not create demand for coal.

Source: Reuters



Generalidades

▶ **Biomassas:**

- ▶ **Produção de Energia** → Aproveitamento integral "Conceito de Biorefinaria"
- ▶ **Produção de Bioprodutos**

▶ **Vantagens:**

- ▶ Baixo custo
- ▶ Proveniência **renovável**
- ▶ Permite o reaproveitamento de resíduos
- ▶ Menos poluente que outras formas de energias
 - ▶ (e.g. obtida a partir de combustíveis fósseis)

Conclusões e observações

- ▶ Uso da biomassa possui elevado potencial de crescimento futuro
- ▶ Tanto energia quanto bioprodutos, e até alimentação (humana animal)
- ▶ **Vantagens:**
 - ▶ Ambientais (preocupação global)
 - ▶ Econômicas → reaproveitamento e integração
 - Uso de resíduos, subprodutos, ciclos fechados, etc
- ▶ Sua viabilização ainda depende de diversos fatores:
 - ▶ **Tecnológicos**
 - Design, otimização e controle de processos
 - ▶ **Infraestrutura** → Logística, transporte, etc
 - ▶ **Econômicos** (Fatores Internos e Mundiais)
 - **Fatores cruciais:** (i) **Custo da biomassa;** (ii) **Eficiência energética da cadeia produtiva**
 - ▶ Políticos
 - ▶ Brasil: um dos maiores (se não o maior) potencial
 - Biomassa direta, biocombustíveis (etanol, biodiesel), química verde, etc

Bibliografia

- ▶ ABBASI, T.; ABBASI, S.A. **Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, p.919-937, 2010.
- ▶ CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; OLIVARES GÓMEZ, E. **Biomassa para energia.** Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- ▶ A. D. Kroumov, F. B. Scheufele, D. E. G. Trigueros, A. N. Modenes, M. M. Zaharieva, H. Najdenski, **Chapter 11: Modeling and Techno-Economic Analysis of Algae for Bio-Energy and Co-Products.** Ed. In: R. Rastogi, D. Madamwar, A. Pandey (Eds.) *Algal Green Chemistry - Recent Progress in Biotechnology*, 1. Ed., Elsevier, 2017, 336 p.
- ▶ MAMEDES, J.A.; RODRIGUES, M.P.J.; VANISSANG, C.A. **Biomassa no Brasil.** Revista de divulgação do Projeto Universidade Petróleos e IF Fluminense v. 1, p. 65-73, 2010.
- ▶ CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; OLIVARES GÓMEZ, E. **Biomassa para energia.** Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- ▶ <https://futurism.com/thisweekinscience/>
- ▶ Fears, D. (2017). **Donald Trump promises to bring back coal jobs but experts disagree.** *The Independent*. [online] Disponível em: <<http://www.independent.co.uk/news/world/americas/donald-trump-coal-mining-jobs-promise-experts-disagree-exclusive-order-a765486.html>> [Acesso em 15 Maio 2017].
- ▶ Golson, J. (2017). **Britain goes a day without coal-fired power for first time since the 1880s.** *The Verge*. [online] Disponível em: <<https://www.theverge.com/2017/4/23/15395754/coal-great-britain-electricity-power-plant>> [Acesso em 15 Maio 2017].

Conteúdo

1. Definições e conceitos
2. Questões sócio-ambientais
3. **Sistemas dendroenergéticos: Florestas nativas, Cultivos energéticos, Biomassa Aquática, Resíduos e subprodutos da biomassa**
4. Caracterização dos recursos dendroenergéticos
5. Controle de qualidade e análises físico-químicas específicas
6. Restrições à disponibilidade
7. Processos básicos de conversão
8. Aplicações

Classificação das fontes de biomassa

- ▶ Geralmente, definida de acordo com sua origem
- ▶ Dentre os tipos de biomassa mais expressivos:
 - ▶ encontram-se os **resíduos vegetais, resíduos urbanos, resíduos industriais** e os **biofúidos**

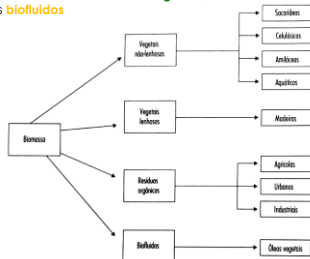


Figura 2. Classificação das fontes de biomassa. Fonte: Cortez et al. (2008).

Principais tipos de biomassa para geração de energia

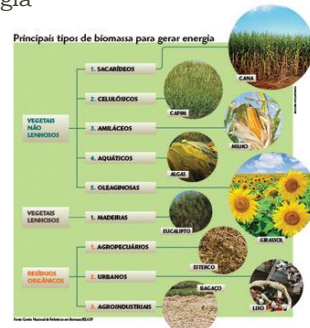


Figura 3. Principais tipos de biomassa. Fonte: ENERGIA, (2012).

Classificação de biomassas

- ▶ Quanto ao estado físico:
 - ▶ **Biomassa sólida:**
 - ▶ Tem como fonte os **produtos e resíduos da agricultura** (incluindo substâncias vegetais e animais), os **resíduos das florestas** e a **fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos**.
 - ▶ **Biomassa líquida:**
 - ▶ existe em uma série de **biocombustíveis líquidos** com potencial de utilização, todos com origem nas chamadas "culturas energéticas".
 - ▶ Ex: **biodiesel**, obtido a partir de óleos de canola ou girassol ou demais fontes lipídicas (e.g. soja, mamona, macaúba, microalgas, etc); **etanol**, produzido com a fermentação de hidratos de carbono (açúcar, amido, celulose); e **metanol**, gerado pela síntese do gás natural (ou gaseificação da biomassa).
 - ▶ **Biomassa gasosa:**
 - ▶ é encontrada nos **efluentes agropecuários** provenientes da **agroindústria** e do **meio urbano**, e também nos **aterros de RSU** (resíduos sólidos urbanos).
 - ▶ São resultado da **degradação biológica anaeróbia** da matéria orgânica, e são constituídos por uma mistura de **metano e gás carbônico**.
 - ▶ Esses materiais são submetidos à **combustão** para a **geração de energia**.

Biocombustíveis

- ▶ **Definição:**
 - ▶ Combustível de origem biológica (não fóssil)
 - ▶ São fontes de energia renováveis
 - ▶ Derivados de matérias agrícolas:
 - plantas oleaginosas, biomassa florestal, cana-de-açúcar e outras matérias orgânicas.
- ▶ Principais biocombustíveis
 1. Biomassa
 2. Bioetanol
 3. Biodiesel
 4. Biogás



Classificação de biocombustíveis

- ▶ **Biocombustíveis**
 - ▶ Diferentes tipos de combustíveis
 - ▶ obtidos a partir da biomassa
 - ▶ **Classificação:**
 1. combustíveis naturais
 2. combustíveis de primeira geração
 3. combustíveis de segunda geração
 4. combustíveis de terceira geração

Classificação de biocombustíveis

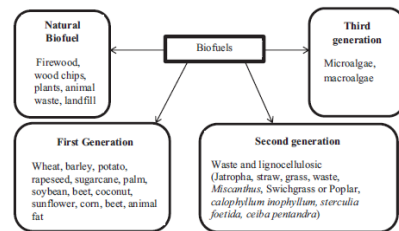


Fig. 1. Generation of biofuels.

Fonte: Noraini et al., 2014

Classificação de biocombustíveis

- ▶ **Biocombustíveis de 1ª Geração:**
 - ▶ combustíveis **derivados de matérias-primas alimentícias**
 - ▶ **Exemplo:**



Classificação de biocombustíveis

▶ Biocombustíveis de 1ª Geração:

- ▶ **Problemática:** Competição Combustível x Alimento
 - ▶ segurança alimentar e demanda global alimentícia
- ▶ Busca por tecnologias viáveis:
 - ▶ Limitações dos biocombustíveis ditos de primeira geração
 - Justificam o **ambiente de busca de inovações em biocombustíveis**
 - Atualmente, diversas P&D (Governo, Academia, Empresas)
 - **Modificar:** Mercado de combustíveis nas próximas décadas
 - Ex: Programa de Pós-Graduação em Bioenergia

Classificação de biocombustíveis

- ▶ **Biocombustíveis de 2ª Geração:**
 - ▶ são os combustíveis derivados de **resíduos e matérias-primas lignocelulósicas**
 - ▶ **Exemplos:**
 - ▶ bagaço-de-cana, palhas, cascas e demais resíduos agroindustriais, resíduos lenhosos (serragem, cavacos, etc), dentre outros.
 - ▶ **Vantagens:**
 - ▶ Vantagem da não competição com os alimentos
 - ▶ **Restrições:**
 - ▶ **limitações tecnológicas** no que se refere aos processos de **hidrólise**
 - ▶ viabilização do **complexo lignocelulósico** para conversão energética
- ▶ **Caso:** Etanol 2ª Geração

Classificação de biocombustíveis

- ▶ **Biocombustíveis de 2ª Geração:**
 - ▶ são os combustíveis derivados de **resíduos e matérias-primas lignocelulósicas**
 - ▶ **Exemplos:**
 - ▶ bagaço-de-cana, palhas, cascas e demais resíduos agroindustriais, resíduos lenhosos (serragem, cavacos, etc), dentre outros.
 - ▶ **Vantagens:**

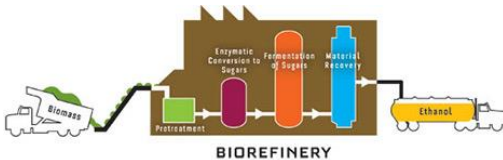
Raízen inaugura usina de etanol de 2ª geração

A Raízen, joint venture entre os grupos Cosan e Shell, inaugurou ontem sua primeira usina produtora de etanol de segunda geração (2G), em Piracicaba (SP). A fábrica, que recebeu investimentos de R\$ 240 milhões, foi erguida na usina Costa Pinto, fundada em 1936 e que deu origem ao grupo Cosan, controlado pelo empresário Rubens Ometto Silveira Mello.

Fonte: economia.estadao.com.br (23 julho 2015)

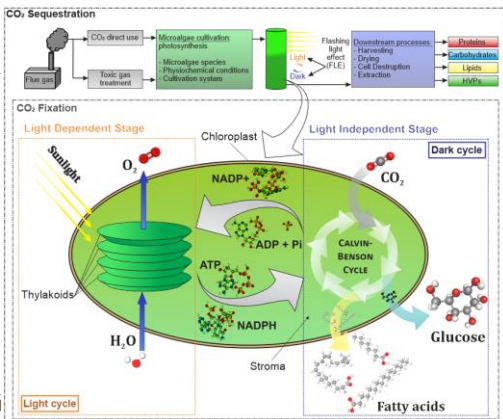
Etanol (segunda geração)

- ▶ **Biorefinarias**
 - ▶ Aproveitamento da biomassa para produção do etanol
 - ▶ **Etapas adicionais:** (Limitantes técnico-econômicos)
 1. Pré-tratamento: ácido, alcalino, térmico, biológico, etc.
 2. Conversão enzimática em açúcares → celulases
 3. Fermentação
 4. Processos de separação

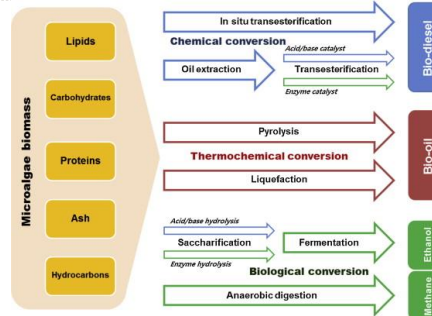


Classificação de biocombustíveis

- ▶ **Biocombustíveis de 3ª Geração:**
 - ▶ Combustíveis produzidos a partir de **macro- e microalgas** como matérias-primas na produção de combustíveis (diversos)
 - ▶ **Exemplos:** bioetanol, biodiesel, biogás, etc.
 - ▶ **Potencial:**
 - ▶ são vistos como uma **alternativa energética**
 - ▶ **potencial** tecnicamente viável
 - (pode superar as principais restrições associadas aos de 1ª e 2ª geração)
 - ▶ **Vantagens:**
 1. Alta taxa de crescimento
 2. Eficiência da mitigação de CO₂
 3. Menor demanda de água que as culturas alimentícias
 - (possibilidade de uso de água do mar e efluentes industriais (ETE) - benefícios econômicos e ambientais)
 4. Possibilidade de aplicação em terras não agricultáveis (regiões áridas/desérticas)
 5. Cultivo de custo-efetivo mais elevado



Biocombustíveis de 3ª Geração



Fonte: Lee et al., (2015)

Classificação de biocombustíveis

▶ Biocombustíveis de 3ª Geração:

▶ macro- e microalgas

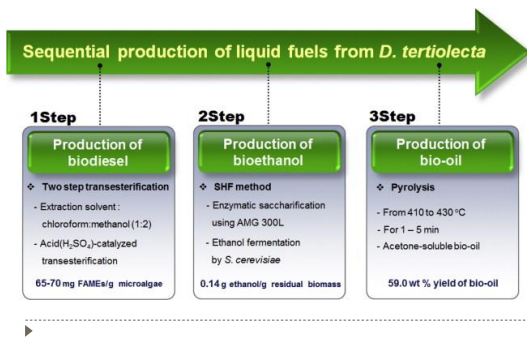
▶ Limitações:

1. Desenvolvimento de tecnologias efetivas à nível industrial (de produção das algas, *downstream processes*)
2. Logística de obtenção das matérias-primas (CO₂, nutrientes)
3. Transporte dos combustíveis produzidos
 - ainda não possuem uma infraestrutura estabelecida

Cultivo Microalgas: *Open ponds vs. PBR*



Biocombustíveis de 3ª Geração



Fontes de biomassa

▶ Dependendo do estado de agregação da biomassa

- ▶ Sólida, líquida ou gasosa
 - ▶ Se determinam os meios de utilização desta
 - ▶ Tipo de infraestrutura de conversão energética

▶ Potencial energético dos derivados obtidos

- ▶ Varia de acordo com o tipo de biomassa
- ▶ Depende
 - ▶ tanto da matéria-prima
 - ▶ quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos

Fontes de biomassa

▶ Principais consumidores de energia da biomassa são:

1. Indústria (51,9%);
2. Setor residencial (16,8%)
 - ▶ tem se reduzido devido à insustentabilidade da cadeia
3. Setor energético (14,7%)
4. Transportes (11,5%)

▶ Viabilização do uso da biomassa no Brasil

- ▶ Necessário além do **avanço tecnológico** dos processos envolvidos
- ▶ Desenvolvimento de **modelos de gestão e logística**
 - ▶ garantam a sustentabilidade técnica, econômica e ambiental dessa fonte energética → Restrições

Fontes de biomassa

▶ Vegetais lenhosos

Sistemas dendroenergéticos

▶ Dendroenergia:

- ▶ Definida pela como:

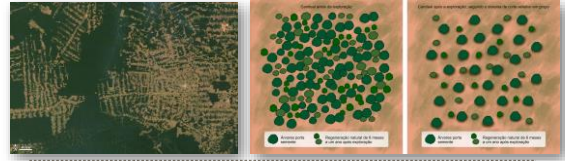
"Energia florestal: toda a energia obtida a partir de biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos primários e secundários derivados dos bosques, árvores e outra vegetação de terrenos florestais"

- ▶ Em outras palavras, a **dendroenergia** é a energia produzida depois da combustão (ou outros processos mais elaborados) de combustíveis de madeira como lenha, carvão vegetal, pellets, briquetes, etc.

Sistemas dendroenergéticos

▶ Florestas nativas

- ▶ Historicamente → reserva energética
- ▶ Arelada ao desmatamento:
 - ▶ Exploração intensa e expansão das atividades agropecuárias
 - ▶ Atualmente, manejo → produção sustentável



Sistemas dendroenergéticos

▶ Cultivos energéticos

▶ Silvicultura

- ▶ Eucalipto, Pinus e Acácia
 - Alta densidade energética e produtividade



Silvicultura: ciência que estuda os métodos naturais e artificiais de regenerar e melhorar os povoamentos florestais e que compreende o estudo botânico das espécies, além da identificação, caracterização e prescrição da utilização das madeiras

Fontes de biomassa

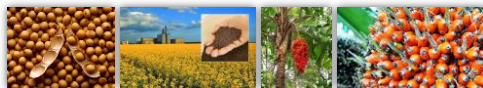
▶ Vegetais não lenhosos

Sistemas dendroenergéticos

▶ Cultivos energéticos

▶ Cultivos anuais

- ▶ Sacarídeos
 - Cana-de-açúcar, sorgo, beterraba, etc
- ▶ Amiláceos
 - Milho, mandioca
- ▶ Oleaginosas
 - Soja, canola, palma, dendê, etc



Sistemas dendroenergéticos

▶ Biomassa Aquática

- ▶ Aguapé (*Eichornia crassipes*)
 - ▶ Eutrofização, problemas em represas, etc
 - ▶ Aplicações:
 - Biodigestão anaeróbica (P&D): 13,9 m³ biogás/ton biomassa (b.u.)
- ▶ Algas (Macro e microalgas)
 - ▶ *Spirulina* sp.
 - ▶ *Scenedesmus* sp.
 - ▶ *Chlorella* sp.
 - ▶ *Dunaliella Salina*



Biocombustíveis + HVPs

Fontes de biomassa

▶ Resíduos e subprodutos da biomassa

Resíduos agroindustriais

▶ Os resíduos vegetais podem ser de dois tipos:

- ▶ (i) **vegetais lenhosos**: madeiras e seus subprodutos, como a serragem, cavacos, cascas e folhas;
- ▶ (ii) **vegetais não-lenhosos**: geralmente, **resíduos agrícolas** (e.g. palhas, cascas, caules, dentre outros) os quais podem possuir quantidades expressivas de açúcares, celulose, amido, etc.

▶ **Brasil**: destaca-se como um dos maiores produtores agrícolas mundiais

- ▶ havendo um **crescimento na área plantada** e de **produção**
- ▶ Produção → gera uma **grande quantidade de resíduos**
 - ▶ **podem ser aproveitados energeticamente** por diferentes tecnologias disponíveis
- ▶ No entanto, estima-se que atualmente em torno de **200 milhões de toneladas** de resíduos agroindustriais são **desperdiçados** no Brasil

▶ Resíduos agroindustriais

▶ Resíduos agroindustriais



Resíduos agroindustriais

Tabela 2. Produção **mundial** de produtos agrícolas e resíduos agroindustriais.

Matéria-prima	Produção (Mt)*	Produção de resíduos (Mt)**
Cana (bagço)	1.318.178,070	395.453,421
Arroz (casca)	608.496,284	172.934,643,9
Mandioca (rama)	195.574,112	58.261,527,96
Milho (palha e sobugo)	705.293,226	934.442,995,1
Soja (restos de cultura)	206.409,525	320.966,811,4
Algodão	67.375,042	16.843,740,5
Beterraba	237.857,862	-

* FAO, 2004.

** Calculado.

*FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations
(Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura)

Resíduos agroindustriais

Tabela 3. Produção de produtos agrícolas e resíduos agroindustriais no Brasil.

Matéria-prima	Produção agrícola (tons)*	Produção de resíduos (t/ha)**	Matéria seca (%)**	Produção total de resíduos (tons)***
Cana (bagço)	396.012,158	7,0 - 13,0	23,4	59.401,824
Arroz (casca)	10.334,603	4,0 - 6,0	89,0	2.937,094
Café (casca) em coco	2.454,470	-	-	1.662,658
Mandioca (rama)	21.961,082	6,0 - 10,0	90,4	6.542,206
Milho (palha e sobugo)	48.327,323	5,0 - 8,0	90,5	64.028,870
Soja (restos de cultura)	51.919,440	3,0 - 4,0	88,5	80.746,839
Mamona	111,100	-	-	-
Algodão	2.199,268	-	-	-

Resíduos agroindustriais

- ▶ **Tanto no Brasil quanto no mundo**
 - ▶ Principais produtos agrícolas:
 - ▶ destacam-se a **cana-de-açúcar**, **a soja e o milho**
 - ▶ bem com a geração de seus **respectivos resíduos**
- ▶ **Potencial local:**
 - ▶ Outras culturas → regionalmente ou localmente aproveitadas
 - não possuem aplicações nobres como o aproveitamento energético
 - ▶ **Vantagens:** econômicas e operacionais
 - Ex: Mamona, macaúba, nabo forrageiro, capim elefante, etc
 - Biodiesel, bioetanol, queima direta, etc.

▶

Resíduos agroindustriais

- ▶ **Biomassa vegetal:**
 - ▶ encontra-se, geralmente em:
 - ▶ **estado sólido agregado**
 - ▶ forma geométrica adequada
 - ▶ e teor de água reduzido
- } Vantagens
- ▶ Na maior parte dos casos e por razões técnicas, define o uso energético direto (i.e. fonte primária de energia)
 - ▶ por meio de sua **queima direta**
 - ▶ **Resíduos agrícolas:**
 - ▶ são constituídos basicamente de palha, folhas e caules
 - ▶ apresentam um poder calorífico médio de **15,7 MJ/kg** de matéria seca

▶

▶ Resíduos florestais

▶

▶ Resíduos florestais



Resíduos florestais

- ▶ **Resíduos florestais:**
 - ▶ Material deixado para trás **na coleta da madeira**
 - ▶ folhas, galhos e material resultante da destoca
 - ▶ Serragem e aparas produzidas no **beneficiamento da madeira**
- ▶ **Obs:** resíduos > madeira trabalhada
- ▶ Poder calorífico médio:
 - é variável de acordo com a proveniência do combustível
 - ▶ PC ≈ **13,8 MJ/kg** de resíduo
- ▶ **Obs:** A não utilização de tais resíduos representa um desperdício significativo energético, visto as poucas aplicações de tais materiais

▶

▶ Resíduos sólidos urbanos

▶

Resíduos sólidos urbanos

▶ Resíduos sólidos urbanos

- ▶ Constituídos pelos resíduos domiciliares e resíduos comerciais
- ▶ **Resíduos domiciliares:** Restos de comida, esgoto e matéria-orgânica em geral
- ▶ **Resíduos comerciais:** Papel, papelão, embalagens, etc
- ▶ Classificação:
 - ▶ "Secos" (Inorgânicos) x "Molhados" (Orgânicos)

▶ Características:

- ▶ **Abundantes e significativos**
- ▶ Caracterizando-se como um **problema ambiental** e de **saúde e higiene**
 - Seu não acondicionamento e tratamento adequado
 - leva à disseminação de pragas e doenças em potencial
 - significativo problema ao ser humano
- ▶ Apresentam um crescimento significativo
 - em torno de 5% ao ano na quantidade de lixo gerado

▶ Resíduos sólidos urbanos



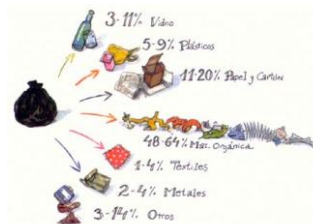
Resíduos sólidos urbanos

▶ A ABNT NBR – 10004:2004, classifica os resíduos como:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

Resíduos sólidos urbanos

▶ Composição diversificada → Necessidade de coleta seletiva (Problemática)



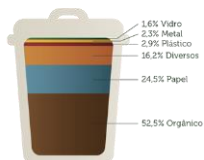
- ▶ Planos de Gerenciamento de Resíduos Sólidos: são uma ferramenta para a gestão da limpeza pública, resultado de um planejamento que busca minimizar os problemas ambientais, econômicos e sociais causados pelos resíduos.

Resíduos sólidos urbanos

▶ Teor de matéria orgânica (C, H, O, N) do lixo brasileiro

- ▶ em torno de 60%
- ▶ Conferindo **relativo** elevado potencial energético
- ▶ **Poder calorífico:** resíduo domiciliar = 1.300 kcal/kg de massa seca (5,44 MJ/kg)
 - ▶ Relativamente baixo

Composição do lixo domiciliar brasileiro



▶ Vantagens:

1. Tanto energéticas quanto ambientais
2. econômicas (devido ao baixo custo)
3. sociais e de saúde
4. **caráter descentralizador de renda**

- ▶ Tais características traz versatilidade e viabiliza seu emprego localmente em todo território nacional

Definição: Poder calorífico (ou potencial calorífico):

quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível (kJ/kg)

Poder Calorífico Superior (PCS) - quantidade de energia gerada considerando-se o calor latente de condensação da umidade dos produtos de combustão do material, ou seja, soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água.
(Calor reaproveitado pela condensação do vapor)

Poder Calorífico Inferior (PCI) - apenas como a quantidade de energia liberada na forma de calor (sem considerar a energia gasta na vaporização da água). Assim, o PCS é sempre maior ou igual ao PCI, pois aproveita a entalpia de condensação da água.

RSU: Potencial calorífico extremamente dependente da composição (e umidade)

- (i) **Fração não combustível:** Vidro, metal
- (ii) **Fração combustível (baixa umidade):** papel, plásticos, borrachas, etc
- (iii) **Fração combustível (alta umidade):** matéria orgânica

Tabela 1 - Composição Média e Produção de RSU

	Papel	Plástico	Vidro	Metal
Matéria Orgânica	59,0%	-	-	-
Recicláveis	36,0%	18,5%	12,3%	3,1%
Outros	5,0%	-	-	-
Produção de RSU [Mt]	62,87	11,63	7,76	1,94
				1,32

Fonte: (PMME, 2014)

Resíduos sólidos urbanos - Legislação

- ▶ **Lei nº 12.305**, de 2 de Agosto de 2010:
 - ▶ Institui a **Política Nacional dos Resíduos Sólidos**, altera a **Lei nº 9.605**, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências;
- ▶ **Resolução CONAMA nº 313**, de 29 de outubro de 2002:
 - ▶ Dispõe sobre o **Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais**:
 - ▶ **Classe I: Perigosos**
Características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade
 - ▶ **Classe II: Não perigosos**;
 - ▶ Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – Perigosos
 - **Classe II – A: Não Inertes**
 - Podem ter propriedades como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água
 - **Classe II – B: Inertes**
 - Quaisquer resíduos que não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor

“A segregação dos resíduos sólidos na origem, visando seu reaproveitamento otimizado, é responsabilidade de toda sociedade deverá ser implantada gradativamente nos municípios, mediante programas educacionais e projetos de sistemas de coleta segregativa”.

Contexto e Mercado de Resíduos Urbanos no Brasil

- ▶ Lei nº 12.305/2010 instituiu a **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**
 - ▶ Após dezenove anos de tramitação no Congresso Nacional

Destaques do marco regulatório:

1. **Responsabilidade compartilhada:**
 - ▶ todos os envolvidos no **ciclo de vida do produto**, desde o fabricante ao consumidor final, possuem atribuições e são responsáveis por direcionar adequadamente os resíduos pós-consumo
2. **Logística reversa:**
 - ▶ envolvendo todos os elos das cadeias de produção e consumo quanto à coleta e restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial para **reaproveitamento no ciclo produtivo** ou outra **destinação final ambientalmente adequada**
3. **Proibição dos Lixões a partir de 2014**
 - ▶ investimento na instalação de sistemas capazes de tratar os resíduos, e quando não houver mais viabilidade técnica, ambiental e econômica para tal, dispor os **rejeitos** em aterros sanitários.



Rejeitos são os resíduos sólidos que, após esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a **destinação final ambientalmente adequada**.

Problemática

Lixão reside no Brasil, ignorando legislação

Apesar da prática ser proibida desde 1981, 42% do lixo é depositado a céu aberto, prejudicando o meio ambiente



Problemática

Mesmo com política de resíduos, 41,6% do lixo tem destino inadequado

Índice de 2014 ficou praticamente inalterado em relação a 2013. De 2003 a 2014, lixo aumentou 29%; crescimento populacional foi de 6%.

O lixo gerado cresceu

29%

em todo o país entre os anos de 2003 e 2014

A população aumentou

6%

em todo o país entre os anos de 2003 e 2014

Sistema Integrado de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (SIGRS)

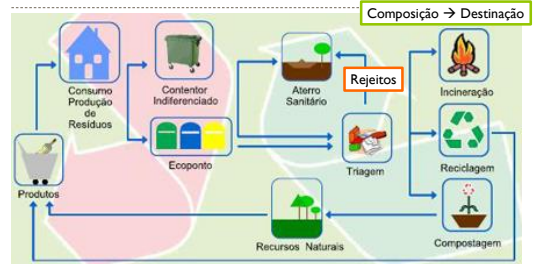
Reciclagem: aproveitamento dos restos de papéis, vidros, plásticos e metais que não estejam contaminados para servir de insumo na fabricação de novos materiais

Compostagem: aproveitamento dos restos alimentares e outros componentes orgânicos (papéis, madeiras, poda de árvores e jardins) para produção de adubo natural;

Recuperação energética: aproveitamento energético dos resíduos (via tecnologias adequadas e disponíveis);

Aterro sanitário: disposição final dos resíduos imprimeáveis (i.e. rejeitos) em local apropriado, com garantias sanitárias.

Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos



Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos

Os 3 R's

- ▶ **Reduzir:** Evitar o consumo desnecessário de produtos a fim de diminuir a quantidade de lixo gerado pela população;
 - ▶ **Reutilizar:** Dar nova utilidade a materiais que geralmente são considerados inúteis e jogados no lixo;
 - ▶ **Reciclar:** Recuperar matéria-prima a partir do "lixo" para fabricar novos produtos, seja ele industrial, agrícola ou artesanal.
- ▶ **Obs:** De acordo com as características dos resíduos é possível empregá-los para fins energéticos.



Destinação RSU (no Brasil)

Destino dos RSU em diversos países (valores arredondados)				
País	Reciclagem	Compostagem	Recuperação energética ⁽¹⁾	Aterro sanitário
Holanda	39%	7%	42%	12%
Suíça	31%	11%	45%	13%
Dinamarca	29%	2%	58%	11%
Estados Unidos	24%	8%	13%	55%
Austrália	20%	<<1%	<1%	80%
Alemanha	15%	5%	30%	50%
Japão	15%	-	78%	7%
Israel	13%	-	-	87%
França	12% ⁽²⁾	n.i.	40%	48%
BRASIL	<8%	2%	-	>90%⁽³⁾
Reino Unido	8%	1%	8%	83%
Grécia	5%	-	-	95% ⁽¹⁾
Itália	3%	10%	7%	80%
Suécia	3%	5%	52%	40%
México	2%	-	-	98% ⁽¹⁾

- (1) Basicamente incineração.
 (2) As estatísticas incluem a compostagem.
 (3) Incluem aterros controlados e liúdes, como apresentado na tabela 2.
 (4) n.i. = Não informado.

Fonte: (MME, 2014)

Destinação RSU (no Brasil)

Destinação típica e quantidade dos RSU no Brasil				
ANO		1989	2000	2008
Produção dos RSU (Mt/a)		20	45	67
Unidade de destino final do lixo coletado (%)	Vazadouro a céu aberto (lixão)	49,27	21,16	17,61
	Vazadouro em áreas alagadas	0,30	0,10	0,02
	Aterro controlado	21,90	37,03	15,68
	Aterro sanitário	23,33	36,18	64,59
	Estação de compostagem	n.i.	2,87	0,63
	Estação de triagem	3,00	0,99	1,20
	Incineração	n.i.	0,45	0,03
	Locais não fixos	n.i.	0,54	n.i.
	Outra	2,50	0,69	0,25

Fonte: (MME, 2014)

Recuperação energética RSUs

Começa a funcionar em SP a maior termelétrica do Brasil que produz energia com lixo



Diariamente, cerca de oito mil toneladas de resíduos urbanos e industriais são levados até a **Central de Tratamento e Valorização Ambiental**, na cidade de Caieiras-SP **Termoverde Caieiras** (maior termelétrica)

lixo → biogás (GDL) → energia

Capacidade instalada:
 Usina tem 15 mil metros quadrados
 Potência instalada = 29,3 megawatts (suficiente para abastecer uma cidade de 200 mil habitantes).
 O empreendimento começou a ser construído em 2014, com um investimento de mais de R\$ 100 milhões do Grupo Solvi, e em julho de 2016 recebeu a autorização da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) para começar a operar.

Com a termelétrica, evita-se que o **metano** – um dos gases do efeito estufa – seja liberado na atmosfera.

Essencial:
 Brasil tem potencial de gerar 1,3 GW de energia elétrica de RSUs (equivalente a um fornecimento adicional de 932 mil MWh/mês, o suficiente para abastecer 6 milhões de residências)

Abrévia (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais)

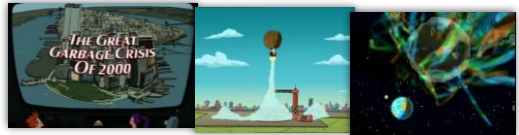
Fonte: (img-energiapublica.com.br)

Justificativa

- ▶ Embora o aproveitamento energético de RSU não se apresente com potencial de escala suficiente para sustentar uma estratégia de expansão da oferta de energia elétrica ou de biocombustível do país no longo prazo
- ▶ o mesmo é elemento que deve ser considerado importante de uma estratégia regional ou local que **transcende a dimensão energética**.
- ▶ Na realidade compõe um arranjo de políticas:
 - ▶ De cunho **social** (saúde, saneamento, etc.);
 - ▶ **Regional** (desenvolvimento local); e
 - ▶ **Ambiental** (mitigação de impactos dos resíduos).

Fonte: (MME, 2014)

Solução???



Sistemas de gestão

- ▶ Destinação adequada (e.g. coleta seletiva)

Potencial-ou-viabilidade
 ↓
 Necessidade

Triagem/Aproveitamento

- ▶ Reutilização/reciclagem
- ▶ Energético → Tecnologias mais eficientes (e menos poluentes)

► Resíduos industriais

► Resíduos industriais



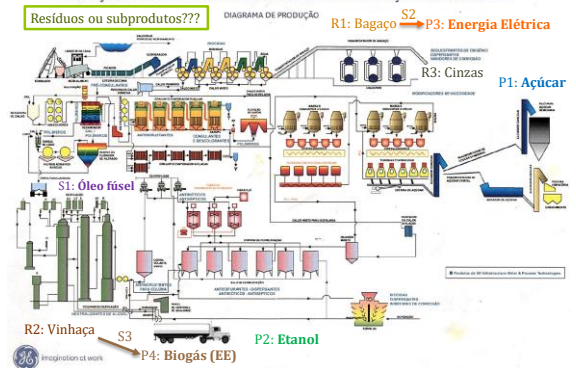
Resíduos industriais

- **Setor siderúrgico**
- **Indústria alimentícia e de bebidas**
- **Indústria madeireira – serrarias e mobiliário**

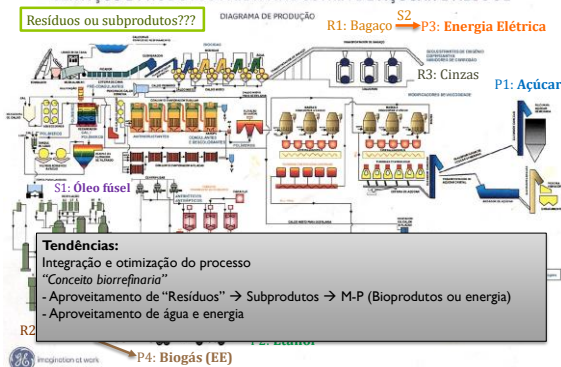
- **Indústria de papel e celulose:**
 - produz resíduos de elevado potencial calorífico dentre eles cascas, cavaco e **licor negro** (ou lixívia) (12,5 MJ/kg base seca).
 - No Brasil existem mais de 220 companhias, as quais utilizam madeira de reflorestamento, das espécies de eucalipto (≈62%) e pinus (≈36%).

¹ **Licor negro (ou lixívia negra):** É um resíduo fluido processual, proveniente da indústria papelreira, produzido na saída do digestor – elemento responsável pela cozedura da madeira para retirar componentes indesejáveis ao processo de fabricação do papel, tais como lignina (ou lenhina), extrativos e cinzas.

Setor sucroenergético: Processo produtivo → Complexo e Interligado
SERVIÇOS E PRODUTOS PARA A INDÚSTRIA DE AÇÚCAR E ALCOOL



Setor sucroenergético: Processo produtivo → Complexo e Interligado
SERVIÇOS E PRODUTOS PARA A INDÚSTRIA DE AÇÚCAR E ALCOOL



Resíduos industriais

- **Uso energético dos resíduos agroindustriais**
 - é obtido, na maioria dos casos, por meio da **queima direta em fornos e caldeiras**
 - ou de maneira mais inovadora, através da **biodigestão anaeróbica**

- **O que determina o processo utilizado de conversão energética dos resíduos**
 - **Teor de umidade:**
 - Possível queimar resíduos com teores de até 50% de umidade
 - Resíduos com elevado teor de água em sua constituição
 - são mais apropriados para produção do biogás
 - **Exemplos:**
 - A vinhaça resultante da produção de álcool, os efluentes de matadouros, derivados do leite, etc.

► Resíduos animais

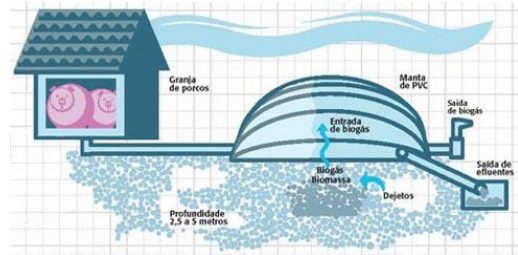
Resíduos animais

- Destaca-se o rebanho bovino e suíno
- Esterco seco pode ser queimado diretamente e tem um poder calorífico médio de **14,6 MJ/kg** (b.s.) (* Elevada umidade → Biodigestão)
- Além das aplicações energéticas, os dejetos suínos são utilizados como fertilizantes, auxiliando:
 - na redução da poluição
 - melhorando as características físicas, químicas e biológicas do solo

► Resíduos animais



► Resíduos animais



Fonte: Revista Globo Rural (2007)

► Resíduos animais

Produção de biogás deve 'zerar' conta de energia de Entre Rios do Oeste
 Condomínio será formado inicialmente por 19 criadores de aves e de porcos. Ganho com energia pagará em oito anos e meio investimento de R\$ 17 mi.
Foto: Reprodução de C. D. 1999

O município conta com uma população de 130 mil suínos e 355 mil aves. "Os danos ambientais causados pelos dejetos destes animais equivalem aos produzidos por uma cidade com uma população de 530 mil habitantes. O aproveitamento destes dejetos surge como uma solução e um vetor de transformação econômica e ambiental, já que a poluição será reduzida e os produtores receberão por esta energia produzida e vendida para a Copel", reforçou.



Imagem do local da Fazenda Casaviana no município de Entre Rios do Oeste, onde estão sendo usados na produção de biogás (Foto: C. D. 1999)

E, além de economizar na conta de energia, a produção de biogás gera uma série de vantagens, como a redução a quase que total do mau-cheiro nas propriedades em função das fezes dos animais, a produção de biofertilizante – massa dos dejetos depois de separada do biogás –, o preservação do meio ambiente, já que os resíduos deixam de ser dispensados em rios e reservatórios de água.

Fonte: <http://g1.globo.com>

Utilização da biomassa no Brasil

- **Materiais**
 - Lenha:
 - muito utilizada para produção de energia por biomassa
 - no Brasil, já representou 40% da produção energética primária
 - grande desvantagem é o desmatamento das florestas
 - Cana-de-açúcar:
 - Potencial ainda inexplorado: metano da vinhaça
 - Aplicações do biogás: combustível
 - Motores estacionários das usinas
 - Caminhões
 - Utilizado diretamente nas caldeiras ("co-firing")
 - Quantidade de bagaço → geração de energia elétrica (co-geração)
 - Capacidade:
 - Destilaria com produção diária de 100.000 litros de álcool e 1500 m³ de vinhaça
 - Possibilita a obtenção de 24.000 m³ de biogás
 - Geração de 2916 KW de energia
 - suficiente para suprir o consumo doméstico de 25.000 famílias

Utilização da biomassa no Brasil

▶ Materiais

▶ Resíduos celulósicos:

- ▶ Licor Negro
 - Papel utilizado
 - Embalagens de papelão descartadas (após uso no transporte e embalagem de produtos)

Licor negro (ou Lixívia negra): É um resíduo líquido processual, proveniente da indústria papelreira, produzido na saída do digestor – elemento responsável pela cozedura da madeira para retirar componentes indesejáveis ao processo de fabricação do papel tais como lignina, extrativos e cinzas.

▶ Resíduos Florestais

- ▶ Galhos e folhas decorrentes da poda de árvores em cidades ou casas
- ▶ Serrim ou serragem de madeira (comumente usados p/ produção de Briquetes)

▶ Resíduos agroindustriais

- ▶ Casca de arroz, Capim-elefante, Sabugo de milho, etc

▶ Resíduos urbanos e industriais

- ▶ RSUs (GDL → Subaproveitada)
- ▶ Lodo de ETE
- ▶ Provenientes do processo de lodos ativados amplamente utilizados na indústria (e.g. têxtil)

▶ Óleos vegetais

- ▶ Soja, Sebo bovino, outros (residual de fritura, canola, palma, etc)

Bibliografia

- ▶ Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Olivares Gómez, E. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- ▶ Ministério de Minas e Energia (MME). Série Recursos energéticos: **Inventário Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos**, Nota Técnica DEA 18/14, Rio de Janeiro, 2014.
- ▶ G1 PR - Fabiula Wurmeister (2015) - Acesso 03/04/2017: <<http://g1.globo.com/pr/oeste-sudoeste/noticia/2015/12/producao-de-biogas-deve-zerar-conta-de-energia-de-entre-rios-do-oeste.html>>
- ▶ Revista Globo Rural - Energia que vem do campo Edição 257 - Mar/07: Acesso em 21/03/2016: <http://revistagloborural.globo.com/EditoriaGlobo/componentes/article/edg_article_print/0,3916,1477220-1484-8,00.html>

Caracterização e composição de biomassa

▶ Biomassa

- ▶ Grande diversidade de matérias-primas/fontes
 - ▶ Materiais heterogêneos
 - Características químicas e morfológicas variáveis

▶ Viabilização e otimização dos processos de transformação

1. **Caracterização dos recursos dendroenergéticos**
2. **Controle de qualidade e análises físico-químicas específicas**

Copel inaugura a primeira eletrovia do país entre Paranaguá e Foz do Iguaçu

Serão oito estações de recarga na BR-277

24/03/2018 10h44 | Atualizado em 24/03/2018 10h48



catve.com



A Copel inaugura na próxima terça-feira (27), às 9h30, no polo Km3, em Curitiba, a primeira eletrovia do país. O evento terá a participação do governador do Paraná, Beto Richa, e do presidente da Copel, Antonio Sergio Guetter. Na ocasião, também será assinado um protocolo de intenções entre Copel e Prefeitura de Curitiba para cooperação técnica e científica em projetos de energias renováveis, geração distribuída, mobilidade elétrica, eficiência energética e cidades inteligentes.

Conteúdo

1. Definições e conceitos
2. Questões sócio-ambientais
3. Sistemas dendroenergéticos: Florestas nativas, Cultivos energéticos, Biomassa Aquática, Resíduos e subprodutos da biomassa, Resíduos e subprodutos da biomassa
4. **Caracterização dos recursos dendroenergéticos;**
5. **Controle de qualidade e análises físico-químicas específicas**
6. Processos básicos de conversão
7. Aplicações
8. Restrições à disponibilidade

Caracterização dos recursos dendroenergéticos

▶ **Parâmetros Preponderantes:**

1. **Teor de cinzas/resíduos:**
 - ▶ Cinza afeta os custos de manipulação, transporte e processamento
 - ▶ Resíduos da conversão bioquímica podem ser aproveitados na combustão
 - ▶ Diminuição da eficiência e aumento dos problemas operacionais
2. **Teor de umidade:**
 - ▶ Fator preponderante: Define o processo de conversão mais adequado
3. **Valor calorífico (ou Potencial Calorífico):**
 - ▶ Quantidade de energia que a matéria-prima produz quando queimada
4. **Metais alcalinos:**
 - ▶ Reagem com sílica formando um líquido viscoso que pode causar o bloqueio das vias aéreas nas turbinas e fornos (i.e. corrosão)
5. **Teor de celulose e lignina:**
 - ▶ Importantes nas conversões bioquímicas
 - ▶ Celulose tem melhor biodegradabilidade
6. **Densidade:**
 - ▶ Quanto menor a densidade, mais custos em transporte e estocagem

▶ Caracterização e composição de biomassa

Caracterização e composição de biomassa

▶ Características físico-químicas e composição

▶ Aplicação da Biomassa

▶ Necessário avaliar determinados parâmetros

1. Estabelecer **condições adequadas de produção** da biomassa
2. **Minimização de resíduos** viabilização de sua reutilização
3. **Aumento no rendimento global** do processo

▶ Produtividade e viabilidade técnico-econômica:

1. Escolha de uma matéria-prima adequada
2. Etapas de tratamento para viabilização do emprego da mesma
3. Tecnologia envolvida

Caracterização da biomassa

▶ Materiais sólidos obtidos a partir da biomassa

- ▶ forma *in natura*, pré-tratada ou industrializada
- ▶ Grande quantidade de **partículas**
 - ▶ Diferentes formas e tamanhos "**Forma polidispersa**"
 - ▶ **Características físico-químicas** e **composições** específicas



Caracterização da biomassa

▶ Aproveitamento eficiente de qualquer biomassa

▶ necessário **caracterizá-la**:

- a) **Características físico-geométricas**
- b) **Químicas**
- c) **Térmicas**
- d) **Aerodinâmicas** (das partículas)

▶ Função: **selecionar/desenvolver a aplicação** ou a **tecnologia** de conversão/aproveitamento **mais viável** para cada material, bem como realizar sua otimização

▶ Ex: Processos químicos

- ▶ hidrólise, ou termoquímicos (e.g. pirólise e a gaseificação)
 - conhecimento das **propriedades da partícula e composição química**

Caracterização da biomassa

▶ Propriedades físico-geométricas:

- ▶ parâmetros que indicam o tamanho e a forma das partículas:

▶ Exemplo:

1. **Esféricidade (ϕ)**: relação que indica a proximidade de uma esfera de uma partícula, indicando o formato do particulado;
2. **Histograma de distribuição granulométrica**;
3. **Diâmetro médio de partícula (\bar{d}_p)** ou **diâmetro médio de Sauter (D_s)**: Parâmetros obtidos pela caracterização granulométrica das partículas (e.g. Peneiras da série Tyler, microscopia, etc).

Caracterização da biomassa

- ▶ **Esféricidade (ϕ)**: relação que indica a proximidade de uma esfera de uma partícula (formato do particulado)

	Bem arredondado	Arredondado	Sub-arredondado	Sub-anguloso	Anguloso	Muito anguloso
Baixa esféricidade						
Alta esféricidade						

Caracterização da biomassa

Caracterização granulométrica das partículas

Peneiras da série Tyler



Comparative Particle Size:		
U.S. Mesh	Inches	Millimeters
10	0.0787	2000
12	0.0851	1680
14	0.0950	1410
16	0.0469	1180
18	0.0394	1000
20	0.0351	841
25	0.0280	707
30	0.0252	595
35	0.0191	500
40	0.185	420
45	0.139	354
50	0.117	297
60	0.098	250
70	0.083	210
80	0.075	177
100	0.059	149
120	0.048	125
140	0.041	105
170	0.035	88
200	0.029	74
230	0.024	63
270	0.021	53
325	0.017	44
400	0.015	37
500	0.0099	25
600	0.0079	20
1250	0.00394	10
1750	0.00315	8
2500	0.00197	5
5000	0.00059	2.5
12000	0.000394	1

► **Mesh:** unidade de medida empregada na caracterização granulométrica de partículas, equivale ao número de aberturas por polegada quadrada (Ex: 100 mesh → 100 aberturas/in²)

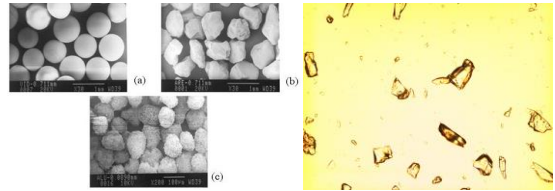
Caracterização da biomassa

Caracterização granulométrica das partículas

Microscopia ótica

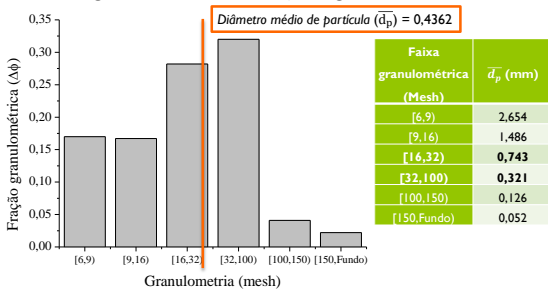
► Permite uma estimativa da faixa dos tamanhos e do formato das partículas da amostra

► Ou, ainda, MEV



Caracterização da biomassa

Histograma de distribuição granulométrica:



Caracterização da biomassa

Composição química:

► influência significativa sobre as possibilidades de aplicação

Composição elementar:

► **Carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), umidade (W) e material residual (cinzas) (A)**

Caracterização:

- **Procedimentos:** Normas americanas
 - ASTM E 870-82 – Standard test methods for analysis of wood fuel
 - ASTM E 778-87 – Standard test method for nitrogen (...)
 - ASTM E 777-87 – Standard test methods for carbon and nitrogen (...)
- **Técnicas:** Analisador Centesimal, TOC Analyzers ou MEV-EDX (*semi-quantitativa)
- **Metals:** ICP ou TXRF

► **Característica mais importante** de uma biomassa para aplicação como combustível

□ Determina o **poder calorífico** do material

► *ASTM - American Society for Testing and Materials (ou AOAC - Official Methods of Analysis)

Caracterização da biomassa

Composição imediata:

Porcentagem mássica:

Carbono fixo (F), Voláteis (V), Umidade (W) e Cinzas (A)

1. **Compostos voláteis:** possuem papel importante na ignição e as etapas iniciais de combustão da biomassa
2. **Teor de umidade:** deve ser sempre obtido a fim de determinar os teores em base seca (b.s.)

► **Procedimentos:** Simples (mufla/estufa) → custo relativamente barato

- ASTM D 1102-84 – Standard test methods for ash in wood
- ASTM E 872-82 – Standard test method for volatile matter (...)
- Carbonização em 830 °C por 7 min (em atmosfera inerte)

► **Definição:** **Carbono fixo** (ou Coque): resíduo combustível após a liberação da matéria volátil, o qual é constituído basicamente de carbono, embora ainda contenha alguns elementos voláteis não liberados (O₂; H₂; N₂; S)

Caracterização da biomassa

Propriedades Térmicas

Determinação:

1. **Correlações empíricas**
2. **Bomba calorimétrica**

Definição:

Poder calorífico (ou potencial calorífico):

► **Definição:** quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível (kJ/kg ou MJ/kg)

► Define-se como:

1. **Poder Calorífico Superior (PCS)** - quantidade de energia gerada considerando-se o calor latente de condensação da unidade dos produtos de combustão do material, ou seja, soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água
 - i.e.: Calor reaproveitado pela condensação do vapor
2. **Poder Calorífico Inferior (PCI)** - apenas a quantidade de energia liberada na forma de calor (sem considerar a energia gasta na vaporização da água). Assim, o PCS é sempre maior ou igual ao PCI, pois aproveita a entalpia de condensação da água.

Caracterização da biomassa

- ▶ Maioria dos equipamentos e tecnologias que queima combustível produz vapor d'água
 - ▶ Geralmente, não é utilizado
 - ▶ seu conteúdo energético é **desperdiçado**
 - ▶ Tais aplicações: PCI é a medida aplicável

Exemplo de aproveitamento do PCS:

Caso do gás natural

- ▶ Alto teor de hidrogênio: produz muita água durante a combustão
- ▶ Poder calorífico é relevante
 - ▶ Tanto para o gás queimado em caldeiras
 - ▶ Quanto pela condensação dos gases de combustão (vapor d'água produzida pela combustão)
 - ▶ Recuperando-se uma energia que seria desperdiçada → PCS

Caracterização da biomassa

Composição elementar (ou composição imediata)

- ▶ Depende:
 - ▶ Proveniência da biomassa
 - ▶ Fatores sazonais e locais
 - ▶ (e.g. solo, clima, índice pluviométrico, dentre outros)
- ▶ Maior parte das biomassas, o teor de carbono e oxigênio são majoritários (≈80%)

Caracterização da biomassa

Composição elementar

Tabela 7. Composição elementar de diferentes biomassas (em base seca).

Tipo de Biomassa	Composição Elementar (%)					
	C	H	O	N	S	A
Pinus	49,25	5,99	44,36	0,06	0,03	0,3
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	0,72
Casca de arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	18,34
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	10,25
Sabugo de milho	46,58	5,87	45,46	0,47	0,01	1,40
Ramos de algodão	47,05	5,35	40,77	0,65	0,21	5,89

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Caracterização da biomassa

Composição imediata

Tabela 8. Composição imediata de diferentes biomassas (em base seca).

Tipo de Biomassa	Composição Imediata (%)		
	V	A	F
Pinus	82,54	0,29	17,70
Eucalipto	81,42	0,79	17,82
Casca de arroz	65,47	17,89	16,67
Bagaço de cana	73,78	11,27	14,95
Casca de coco	67,95	8,25	23,80
Sabugo de milho	80,10	1,36	18,54
Ramos de algodão	73,29	5,51	21,20

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Caracterização da biomassa

- ▶ Composição dos constituintes das biomassas
 - ▶ influencia diretamente no poder calorífico do mesmo

Tabela 9. Poder calorífico superior de diferentes biomassas (em base seca).

Tipo de Biomassa (PCS)	Poder calorífico superior (MJ/kg)
Pinus	20,02
Eucalipto	19,42
Casca de arroz	16,14
Bagaço de cana	17,33
Casca de coco	19,04
Sabugo de milho	18,77
Ramos de algodão	18,26
Resíduos sólidos urbanos	19,87
Excrementos de gado	17,36

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Caracterização da biomassa

Correlações: estimativa do poder calorífico

Teor de umidade:

- ▶ Poder calorífico em base seca (b.s.) para base de trabalho (b.t.):

$$PCS^t = PCS^s(100 - W^t) \quad (01)$$

- ▶ Poder calorífico superior (b.s.) para poder calorífico inferior (b.t.):

$$PCI^t = \left[(PCS^s - \lambda(r + 0,09H^s)) \right] \left((100 - W^t) / 100 \right) \quad (02)$$

- ▶ Em que, λ é o calor latente da água (= 2,31 MJ/kg a 25°C), H^s a composição em base seca de hidrogênio, e $r = W^t / (100 - W^t)$.

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Caracterização da biomassa

▶ Correlações (01) e (02) propostas por Jenkins (1990)

- ▶ Particularmente úteis:
 - ▶ quando **não** se possui **dados completos** sobre a amostra
 - ▶ Muitas vezes é possível realizar apenas a **análise imediata**
 - Menor custo

▶ Equação de Mendeliev:

- ▶ Menor erro (composição química completa da amostra)
 - ▶ Aplicável: caso se disponha da análise elemental:

▶ Poder calorífico inferior (em kJ/kg):

- ▶ função da composição elemental do material (b.t.):

$$PCI^t = 339C^t + 1030H^t - 109(O^t - S^t) - 24W^t \quad (03)$$

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Caracterização da biomassa

▶ Jenkins (1990): relações **empíricas** para estimar o PCS em função de apenas um parâmetro (teor de carbono e teor de cinzas)

$$PCS^s = 2,3381 + 0,351C^s \quad (04)$$

$$PCS^s = 20,180 - 0,203A^s \quad (05)$$

- ▶ No entanto, estas equações são menos precisas!

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Caracterização da biomassa

▶ Relação entre a composição química e composição

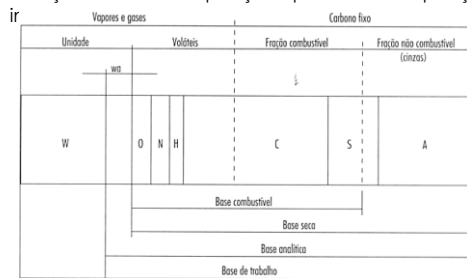


Figura 4. Relação entre a composição elemental e imediata de uma biomassa.

(Fonte: Cortez et al., 2008)

Composição bioquímica das biomassas

▶ No que se refere aos constituintes das biomassas, em geral, temos as seguintes classificações das "culturas energéticas":

- ▶ **Lignocelulose**
 - ▶ Maior parte das biomassas
 - ▶ **Plantas amiláceas**
 - ▶ Grãos, tubérculos, etc
 - ▶ **Plantas sacarídicas**
 - ▶ Cana-de-açúcar, beterraba, frutas em geral
 - ▶ **Óleos e graxas**
 - ▶ Plantas oleaginosas
 - ▶ Sebos e gorduras animais
- Os itens Lignocelulose, Plantas amiláceas e Plantas sacarídicas são agrupados por um parêntese verde como **Carboidratos (e seus polímeros)**. Os itens Óleos e graxas são agrupados por um parêntese laranja como **Triglicerídeos e ácidos graxos**.

Composição bioquímica das biomassas

▶ Dentre as inúmeras matérias-primas empregadas como fonte de carbono visando à obtenção de energia **destacam-se**:

1. **Etanol**: milho e cana-de-açúcar por fermentação alcoólica
 2. **Biodiesel** (via transesterificação)
- ▶ **Cana-de-açúcar**: biomassa de interesse estratégico para o Brasil
 - ▶ **Grãos**: crescentemente competitivos com as culturas açucareiras como substratos de fermentação
 1. Constantes recordes de ganhos de produtividade
 2. Engenharia genética
 - tende a acentuar a sua vantagem competitiva

Composição bioquímica das biomassas

▶ Qualquer produto que contenha carboidratos

- ▶ constitui-se em matéria-prima para obtenção de **etanol**

▶ Viabilidade econômica:

1. Volume de produção
2. Logística obtenção e transporte (matéria-prima e combustível)
3. Rendimento industrial
4. Custo de fabricação (average fossil diesel price - \$1.05/kg)
 - ▶ Biodiesel: Cost production limit is around \$0.5/kg to be competitive to the fossil fuels sources (Acién et al., 2014; Yu et al., 2015; Song et al., 2015)

▶ Substratos utilizados na obtenção de etanol por fermentação:

1. Melaços ou suco de cana-de-açúcar ou de beterraba
2. Raízes que contém amido, tubérculos ou grãos
3. Madeira ou resíduos do processamento de madeiras

Composição bioquímica das biomassas

Composição centesimal



Composição bioquímica das biomassas

Composição centesimal

TABELA 1. Composição química das culturas de soja estudadas (base seca)¹.

Cultivares	Óleo (%)	Proteína (%)	Fibra (%)	Cinza (%)	Carboidratos totais ² (%)
IAS-4	22,24ab	39,30ab	5,24b	5,84	32,12
EMBRAPA-4	22,93bc	41,95a	5,90bc	5,31	29,81
Davis	23,80a	38,55bc	5,47ad	5,57	32,08
BR-16	22,87cd	38,36c	5,85b	5,24	31,13
Iguape	23,33ab	38,37bc	5,60bc	5,58	32,54
IAS-7	22,24d	40,17ab	6,38a	5,43	32,16
Média	23,04	39,32	5,75	5,41	32,01
Qualidade médio	1,17	5,66	0,37	0,09 ^{3a}	-

¹ Médias na mesma sigla de teste diferem significativamente (P < 0,05) pelo teste de Tukey.
² Calculado por diferença. Carboidratos = 100 - (proteína + óleo + cinza).

Fonte: Pires, Agropós. Brasília, v.34 n.1 (1999)

Composição química das biomassas

Biomassas em geral: fontes de carboidratos

- Biomoléculas mais abundantes nos seres vivos
- Funções:
 - Obtenção e a reserva de energia nos seres vivos
 - Suporte estrutural em plantas, animais e alguns microrganismos

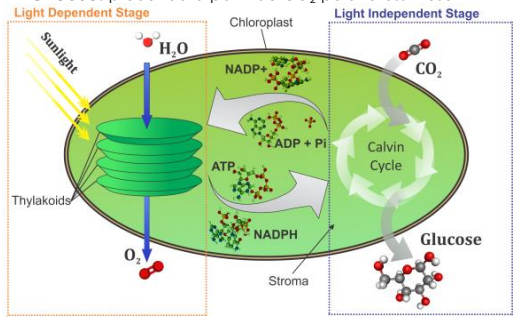
Hidratos de carbono

- Produzidos pelas plantas através do processo fotossintético
- Degradados pelos animais no decorrer da respiração celular (obter energia)
- Constituindo assim a fonte primária de energia dos seres vivos

Hidratos de carbono: são moléculas constituídas por: carbono, oxigênio e hidrogênio, são representados genericamente por: C_nH_{2n}O_n (e.g. C₆H₁₂O₆ - glicose)

Carboidratos

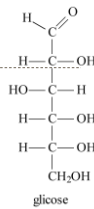
Glicose: produzida a partir do CO₂ pela fotossíntese



Fonte: Kroumoff et al. (2017)

Carboidratos

- Carboidratos são um grupo de biopolímeros:
 - Compostos **carbonílicos** (aldeídos e cetonas)
 - Contendo também vários grupamentos **hidroxílicos**
 - Ex: Glicose (C₆H₁₂O₆)
 - Monossacarídeo mais comum e abundante



1. Monossacarídeos

- Unidade estrutural dos hidratos de carbono
- Constituem o esqueleto principal do **metabolismo energético celular**

2. Oligossacarídeos

- Moléculas relativamente pequenas (dois a seis monossacarídeos)

3. Polissacarídeos

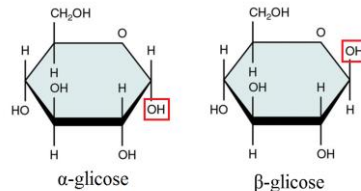
- Formam moléculas de elevada peso molecular (macromoléculas)
- Reservas de monossacarídeos** ou como **compostos estruturais**

- Proporção considerável da biomassa é constituída 21 por polímeros de glicose (e.g. amido e celulose)

Carboidratos

Forma cíclica

- α-glicose:** hidroxila (OH) do carbono à direita do heteroátomo de oxigênio ligada para baixo
- β-glicose:** hidroxila ligada para cima



Equilíbrio: Em solução
 α - D - glicopiranosose → C ≈ 33%
 β - D - glicopiranosose → C ≈ 66%
 Forma linear: C = traço

Figura 6. Estrutura química da: α-glicose e da β-glicose.

Dissacarídeos

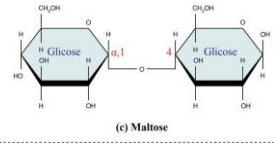
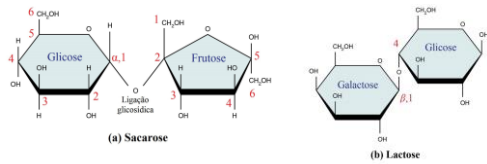
Carboidratos formados pela união de duas unidades de monossacarídeos unidos por uma **ligação glicosídica**

Principais:

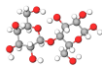
- ▶ **Sacarose:** Glicose + Frutose
- ▶ **Lactose:** Glicose + Galactose
- ▶ **Maltose:** Glicose + Glicose

Ligação glicosídica: é uma ligação covalente resultante da reação e condensação entre uma molécula de um carboidrato com um álcool (comumente outro carboidrato). Especificamente, o que ocorre é combinação da hidroxila de um **carbono anomérico** (Carbono ligado ao oxigênio central e a uma hidroxila livre) de um monossacarídeo com a hidroxila de um álcool ou com a hidroxila de qualquer carbono de outro monossacarídeo, em que ambas as moléculas se unem produzindo a ligação glicosídica (-O-) e água.

Dissacarídeos



Dissacarídeos: Lactose



Aplicações energéticas

- ▶ **Atualmente:**
 - **Biodigestão anaeróbia:**
 - Soro do leite → emprego como matéria-prima na biodigestão anaeróbica
 - **Características:**
 - ▶ Elevada concentração de matéria orgânica
 - ▶ Degradação e estabilização da matéria orgânica podem formar **biogás** e **biofertilizantes** (matéria orgânica estabilizada)

Dissacarídeos: Sacarose



Sacarose:

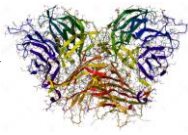
- ▶ Amplamente distribuída entre as plantas superiores
- ▶ Matérias-primas → Abundância
 - ▶ Cana-de-açúcar (*Sacharum officinarum*): ≈ 15-20%
 - ▶ Beterraba (*Beta vulgaris*): ≈ 14-18% de sacarose

Aplicação:

- ▶ Fermentação por leveduras (*S. cerevisiae*):
 - amplamente utilizada comercialmente → **produção de etanol**



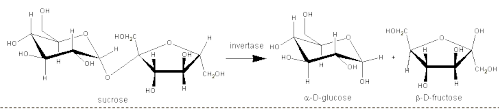
Dissacarídeos



Hidrólise de sacarídeos:

- ▶ Quebra das ligações glicosídicas
 - ▶ Naturalmente
 - Durante o processo digestivo (animais)
 - ▶ Industrialmente
 - **Hidrólise Química:** ácida ou básica
 - **Hidrólise Enzimática:** enzimas específicas responsáveis pela quebra da ligação
 - (e.g. amilases, celulases, invertases)

Exemplos: Hidrólise da sacarose: hidrolisada pela invertase à glicose e frutose:



Dissacarídeos: Sacarose

Açúcares diretamente fermentescíveis x Açúcares não diretamente fermentescíveis

- ▶ Dentre as matérias açucaradas temos:
 - ▶ **Diretamente fermentescíveis:**
 - ▶ Contêm **monossacarídeos** (e.g. sucos de frutas)
 - ▶ Importância: produção de bebidas (vinho, etc)
 - ▶ Açúcares fermentescíveis não são comumente empregados na produção do etanol
 - devido ao alto custo de produção (frutas em geral)
 - ▶ **Não diretamente fermentescíveis:**
 - ▶ Contêm **dissacarídeos** (e.g. cana-de-açúcar, beterraba)
 - Fermentam apenas após uma hidrólise (inversão)
 - Realizada naturalmente por ação da invertase
 - Enzima produzida pelo agente de fermentação (e.g. leveduras - *S. cerevisiae*)

Dissacarídeos: Celobiose

Celobiose:

- ▶ Dissacarídeo composto por duas moléculas de glicose
- ▶ Assim como a maltose
- ▶ composta por duas moléculas de β-glicose
- ▶ ligadas por uma ligação glicosídica β(1→4) (Hidroxila para cima)

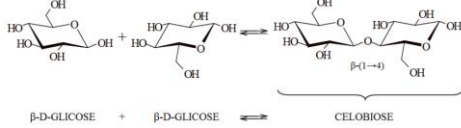


Figura 11. Formação da ligação celobiose, através da ligação glicosídica entre duas unidades de β-D-glicose.

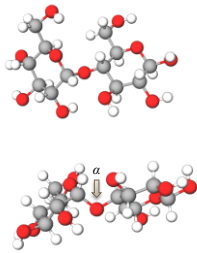
Dissacarídeos: Celobiose

Celobiose:

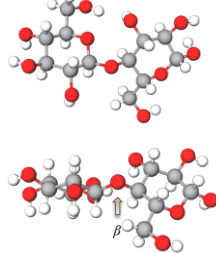
- ▶ Importância significativa nas biomassas
- ▶ Constituinte básico de seu **polímero estrutural**: a celulose
- ▶ Biossíntese: cadeias de celulose são sintetizadas simultaneamente (de forma ordenada)
- ▶ **Arranjo supramolecular** → maior estabilidade
 - Depende de uma rede de ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio)
 - Otimização provoca uma rotação de 180° da segunda unidade de glicose em relação à primeira
 - **Celobiose**: unidade conformacional mínima da celulose (monômero)
 - Glicose → apenas uma unidade fundamental das cadeias do homopolímero

Estrutura molecular (Maltose vs. Celobiose)

Maltose α(1→4)



Celobiose β(1→4)



Obs: Ambas possuem mesma composição química (C₁₂H₂₂O₁₁), no entanto estruturas moleculares diferentes (isto gera propriedades diferentes) (i.e. Polímeros: (f) Maltose → Amido (Amilose); (i) Celobiose → Celulose)

Polissacarídeos: Amido

Amido

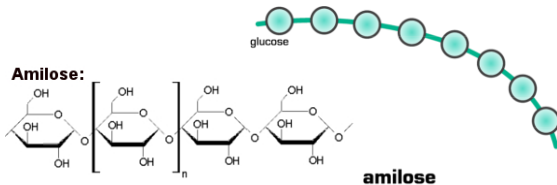
- ▶ **Função**: Polissacarídeo de **função de reserva energética** dos vegetais
 - ▶ Ex: milho, batatas, arroz, mandioca, etc
- ▶ **Produção mundial**:
 - ▶ Elevada: entre 25 e 45 milhões de toneladas por ano
- ▶ **Estrutura Química**:
 - ▶ **Amido**: mistura de dois polissacarídeos
 - ▶ **Amilose**
 - ▶ **Amilopectina**
 - Ambos polímeros de glicose
- ▶ **Proporção**: amilose/amilopectina
 - ▶ 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina
 - varia de acordo com a matéria-prima



Polissacarídeos: Amido

Amilose:

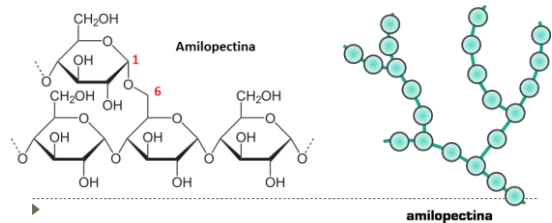
- ▶ Macromolécula constituída de 250 a 300 resíduos de D-glicopirranose (D-glicose)
- ▶ Ligadas por pontes glicosídicas α-1,4
 - ▶ conferem à molécula uma **estrutura linear** helicoidal



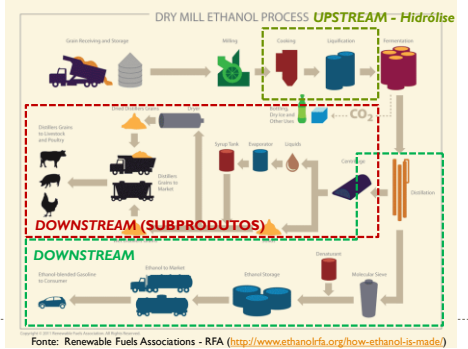
Polissacarídeos: Amido

Amilopectina:

- ▶ Macromolécula, menos hidrossolúvel que a amilose
- ▶ Constituída por cerca de 1400 resíduos de α-glicose ligadas por pontes glicosídicas α-1,4
 - ▶ Ocorrendo também ligações α-1,6 → gerando uma **estrutura ramificada**



Produção Etanol do milho (EUA)



► **Complexo lignocelulósico**

Complexo lignocelulósico

- **Lignocelulose:**
 - maior componente da biomassa
 - ≈ metade da massa produzida pela fotossíntese
 - maior fonte de recursos renováveis na Terra
- **Complexo lignocelulósico:**
 - compreende três tipos de polímeros:
 - Celulose
 - Hemicelulose
 - Lignina
 - se ligam quimicamente por ligações intensas
 - Forças não covalentes e ligações cruzadas covalentes

Complexo lignocelulósico

- **Tecidos vegetais: Estrutura**
 - **Celulose**
 - Material fibroso: **força** e **flexibilidade** à parede celular
 - **Lignina**
 - Fibras celulósicas são revestidas por lignina
 - Proporciona **impregnação** e **proteção**
 - confere à fibra uma **maior resistência** ao ataque químico e biológico
 - **Hemicelulose**
 - comporta-se como um **adesivo**
 - formando ligações químicas entre a celulose e a lignina
- Três principais componentes do complexo lignocelulósico
 - além de outros componentes em menor quantidade
 - **pectina** e proteínas, constituem um complexo emaranhado que forma a resistente estrutura da parede celular

► **Pectina:** polissacarídeo ramificado constituído principalmente de polímeros de ácido galacturónico, ramnose, arabinose e galactose; Um dos principais componentes da parede celular das plantas, principalmente da lamela média.

Complexo lignocelulósico

► **Componentes lignocelulósicos**

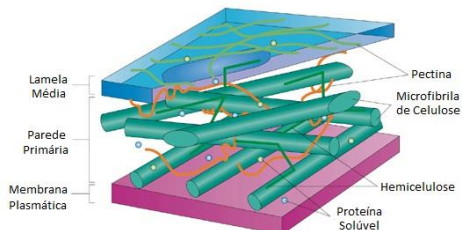


Figura 17. Representação da distribuição dos componentes lignocelulósicos na parede celular vegetal. Fonte: Adaptado de STICKLEN (2008).

Complexo lignocelulósico

Peso molecular variável:
Valor mínimo: m=200
Típicamente: 300 a 700
Podendo ultrapassar: 7000

► **Celulose**

- **Homopolímero** linear composto por subunidades de repetição de celobiose (dissacarídeo de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β(1,4))
- Celobiose
 - por sua vez, forma longas cadeias unidas por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares e forças de Van der Waals
 - formando microfibrilas de 3 a 5 nm de diâmetro

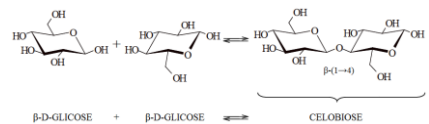
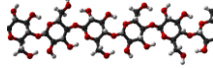


Figura 18. Formação da molécula da celobiose, através da ligação glicosídica entre duas unidades de β-D-glicose. Fonte: Adaptado de SOLOMONS & FRYHLE (1998).

Polissacarídeos: Celulose



▶ Celulose

- ▶ Estrutura linear, fibrosa e compacta
 - Múltiplas **ligações de hidrogênio** entre grupos hidroxilas de cadeias distintas justapostas de celobiose
 - Fazendo-as impenetráveis a água e, portanto, insolúveis

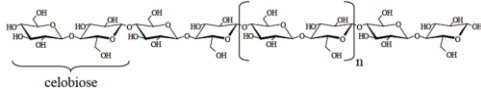


Figura 15. Representação da estrutura linear da celulose, formada pelas unidades de celobiose.

Fonte: MARTINS, 2005

Complexo lignocelulósico

▶ Hemicelulose (ou glucanos de ligação cruzada)

- ▶ Polissacarídeos flexíveis que ligam-se à superfície da celulose
 - Formam correntes entre as microfibrilas de celulose
 - Resultando em uma rede coesa
 - Impedindo o contato direto entre as fibrilas formando um revestimento
- ▶ **Grau de polimerização**: entre 100 e 200
 - Nas hemiceluloses os monômeros são ligados através de diferentes ligações glicosídicas
 - **Geralmente**: do tipo β -1,4 e, ocasionalmente, β -1,3

Complexo lignocelulósico

▶ Hemicelulose

- ▶ **Heteropolímero**: formado por ampla variedade de blocos construtivos:
 - ▶ **Pentoses** (e.g. xilose, ramnose e arabinose)
 - ▶ **Hexoses** (e.g. glucose, manose e galactose)
 - ▶ **Ácidos urônicos** (e.g. ácidos 4-O-metilglucurônico e galacturônico)
- ▶ **Características**:
 - ▶ Estruturalmente mais parecidas com a celulose, em comparação com a lignina
 - ▶ Estrutura apresenta ramificações e cadeias laterais que interagem facilmente com a celulose
 - dando estabilidade e flexibilidade ao agregado

Complexo lignocelulósico

▶ Hemicelulose

- ▶ Principais monossacarídeos que formam a estrutura das hemiceluloses:

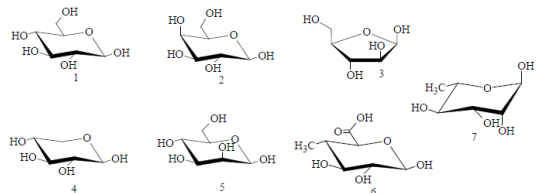


Figura 19. Representação dos monossacarídeos constituintes das hemiceluloses: (1) D-glucose; (2) D-galactose; (3) L-arabinose; (4) D-xilose; (5) D-manose; (6) 4-O-metil-D-glucurônico; (7) L-ramnose. Fonte: MARTINS (2005).

Complexo lignocelulósico

▶ Lignina

- ▶ **Heteropolímero** amorfo, insolúvel em água
 - ▶ Formado por unidades de **fenilpropano** conectadas por ligações não-hidrolisáveis
 - Se liga tanto à hemicelulose quanto à celulose
 - Barreira física que torna a parede celular vegetal impenetrável
- ▶ **Função**:
 - ▶ Presente na parede celular, a lignina proporciona **suporte estrutural, impermeabilidade e resistência a ataques enzimáticos e/ou microbianos e oxidativos**

Complexo lignocelulósico

▶ Lignina

- ▶ Macromolécula amorfa com estrutura tridimensional extremamente complexa
- ▶ **Síntese**:
 - ▶ Baseada em três precursores monoméricos (álcoois hidroxicinâmicos):
 - **Coniferílico, sinapílico e p-cumarílico**
 - Proporção varia com a espécie da planta

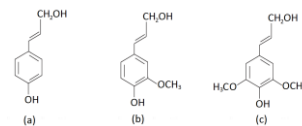


Figura 20. Estrutura dos álcoois precursores da lignina: (a) Alcool p-cumarílico, (b) Alcool coniferílico e (c) Alcool sinapílico.

Complexo lignocelulósico

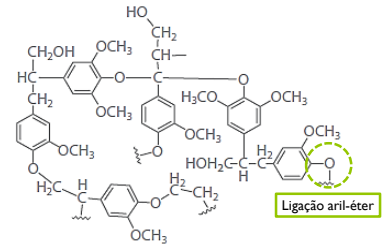
► Lignina

- Formação deste polímero ocorre, principalmente, por ligações β-aril éter (R-O-R')
- Dependendo do grau de metoxilação (-O-CH₃)
 - o grupo aromático é o p-hidroxibenzil (derivado do álcool p-cumarílico)
 - guaiaçil (derivado do álcool coníferilico)
 - siringil (derivado do álcool sinapílico)
- **Propriedades:**
 - Propriedade física mais importante dessa macromolécula orgânica é a sua **rigidez**:
 1. Confere estrutura ao tecido da planta
 2. Previne o colapso de elementos condutores de água (seiva)

Complexo lignocelulósico

► Lignina

- Obs: Provável estrutura da lignina, pois a concentração de hidroxibenzil, guaiaçil e siringil variam de acordo com a planta



► **Figura 21.** Representação da estrutura da lignina. Fonte: CHUNDAWAT *et al.* (2011).

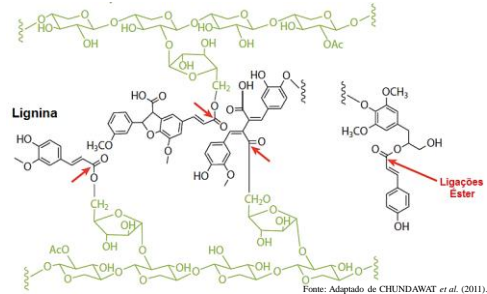
Complexo lignocelulósico

► Estrutura lignocelulósica:

- Composta pelas *microfibrilas* de **celulose** envolvidas por uma matriz de **hemicelulose** e **lignina**
- Ligação entre a lignina e a hemicelulose são formadas
 - Majoritariamente, por **ligações éster** entre as cadeias laterais de ambos polímeros
 - Conhecida como complexos lignina-carboidrato (LCC)
- **Complexos Lignina-Carboidratos (LCC):**
 - São atribuídos as características de **hidrofobicidade** e **resistência química**
 - Estruturas muito estáveis

Complexo lignocelulósico

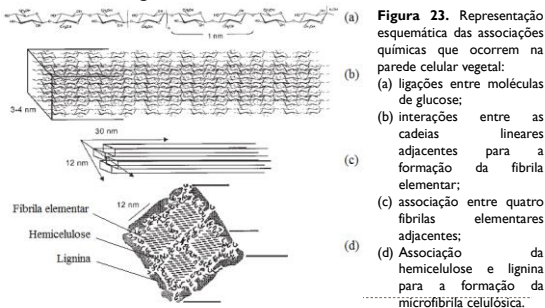
► Estrutura lignocelulósica: Complexo Lignina-Carboidrato



► **Figura 22.** Representação do complexo lignina-carboidrato.

Complexo lignocelulósico

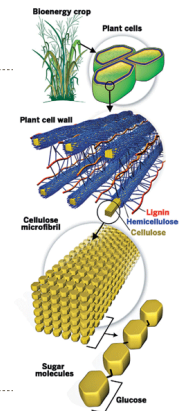
► Estrutura lignocelulósica: Estrutura conformacional



Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2003)

Figura 23. Representação esquemática das associações químicas que ocorrem na parede celular vegetal:
 (a) ligações entre moléculas de glicose;
 (b) interações entre as cadeias lineares adjacentes para a formação da fibrila elementar;
 (c) associação entre quatro fibrilas elementares adjacentes;
 (d) Associação da hemicelulose e lignina para a formação da microfibrila celulósica.

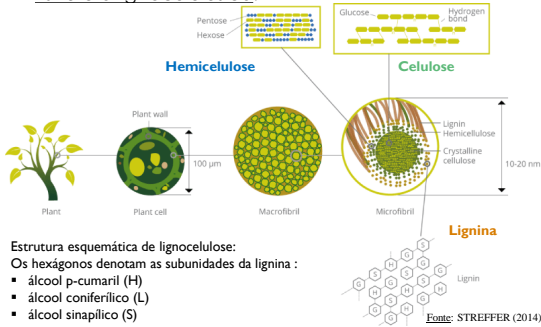
Complexo lignocelulósico



Fonte: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2006-0649.ch06>

Complexo lignocelulósico

► Estrutura lignocelulósica:



Estrutura esquemática de lignocelulose:

Os hexágonos denotam as subunidades da lignina :

- álcool p-cumáril (H)
- álcool coníferico (L)
- álcool sinapílico (S)

Biomassa vegetal (Biomassa Florestal)

Tabela 10. Composição do complexo lignocelulósico de resíduos agroindustriais e demais biomassas.

Resíduos Lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana	32-44	27-32	19-24
Casca de soja	40 - 53	14-33	1-8
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
Palha de Milho	25-41,2	34	14
Palha de Arroz	32,1	24	18
Palha de trigo	29-35	26-32	16-21
Palha de Sorgo	24	44	20
Resíduos de banana	13,2	14,8	14
Folhas	15 - 20	80 - 85	0
Jornal	40-55	25-40	18-30
Papel	85-99	0	0-15
Resíduos Urbanos	26	40	20
Gramíneas	25-40	25-50	10-30
Hardwood	40-45	24-40	18-25
Softwood	45-50	25-35	25-35

► Fonte: ZAMBOM *et al.*, 2001; HOWARD *et al.*, 2003; PRASAD *et al.*, 2007; PARIS, 2008; SÁNCHEZ, 2009; AGUIAR, 2010; ABBASI & ABBASI, 2010.

Complexo lignocelulósico

► Lignina

► Contexto:

- Na última década, muitos estudos referentes à manipulação das vias de biossíntese da lignina têm sido realizados
- Há enorme interesse dentro do tema devido à possibilidade de se obter plantas mais adequadas aos **processos de deslignificação**

► Setores:

1. Indústria de **celulose e papel**
2. Indústria de conversão da biomassa lignificada em etanol (nascente)
 - Etanol de 2ª Geração (**Sucroalcooleiro**)

► Obs: Processo de Deslignificação (Hidrólise do complexo celulósico)

- Fator limitante para a indústria do etanol de 2ª Geração
 - **Restrição tecnológica e econômica** → **baixos rendimentos e altos custos**
- Processos **termoquímicos** e **enzimáticos**

Complexo lignocelulósico

► Estrutura lignocelulósica: Estrutura conformacional

- Macroestrutura do complexo lignocelulósico
 - Composto pelos diferentes polímeros interligados
 - Confere grande **estabilidade térmica e química à estrutura**

- Sua hidrólise ou degradação é realizada:
 - apenas sob condições extremas de temperatura e pH

► Grande estabilidade :

- Traz uma série de **dificuldades** à algumas aplicações

► Exemplo:

- **Produção do etanol de segunda geração:** tecnologia severamente limitada pela hidrólise do complexo lignocelulósico
- Atualmente, diversas pesquisas envolvendo **pré-tratamentos** (ácidos alcalinos) para a hidrólise de tal complexo em seus constituintes elementares:
 - **Celulose, hemicelulose e lignina**

Pré-tratamento de biomassas

► Pré-tratamentos

- Ácidos
- Básicos
- Alcalino-oxidativos
- Explosão à vapor

► Prévia à hidrólise enzimática

- Celulases, Hemicelulases, Xilanases

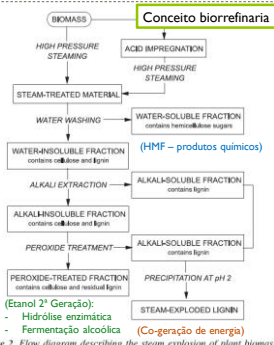


Figure 2. Flow diagram describing the steam explosion of plant biomass

Tipos de biomassa vegetal: *Hardwood* e *Softwood*

► Composição:

- Teor dos constituintes lignocelulósicos
 - (i.e. celulose, hemicelulose e lignina)
- Varia consideravelmente para madeiras folhosas (*hardwoods*) e madeiras coníferas (*softwoods*)

► Consequência:

- **Potenciais caloríficos** variam significativamente
- Em geral, as **madeiras moles (coníferas)**
 - Potencial calorífico aproximadamente **25% inferior** às **madeiras duras (angiospermas)**

Complexo lignocelulósico

1. Madeiras duras ou "Hardwoods"

- › **Sinónimos:** Madeiras folhosas (ou angiospermas) *dicotiledóneas*
- › **Composição:** contêm ligninas formadas principalmente por unidades de guaiacil e síringila
- › **Características:** Folhas largas e sementes encerradas em frutos
- › Células especializadas específicas para cada função (transporte e estrutura)
 - › **Exemplos:** Frutíferas em geral

2. Madeiras moles ou "Softwoods"

- › **Sinónimos:** Madeiras coníferas (ou gimnospermas)
- › **Composição:** ligninas formadas fundamentalmente de unidades guaiacila
- › **Características:** Folhagem na forma de agulha e ausência de frutos (sementes descobertas)
- › Células que servem ao transporte de água e nutrientes também provêm suporte mecânico
 - › **Exemplos:** Coníferas em geral (Brasil: Pinus)

3. Gramíneas

- › **Composição:** ligninas de gramíneas compreendem as três unidades
 - › **Exemplos:** Bogaço de cana-de-açúcar, capim elefante, etc.

Tipos de biomassa vegetal: *Hardwood* e *Softwood*

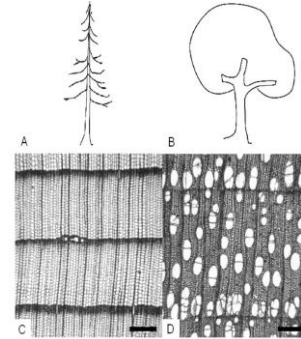
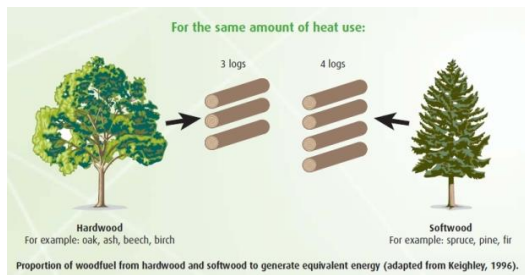


Figura 24. Representação esquemática de uma madeira de conífera (A); representação esquemática de uma madeira de folhosa (B); micrografia da seção transversal do tronco de uma madeira de conífera (C); micrografia da seção transversal do tronco de uma madeira de folhosa (D). Barras de escala com comprimento de 300 μm . (Fonte: Carvalho et al. 2009).

Complexo lignocelulósico

▶ "Hardwoods" vs. "Softwoods"



Complexo lignocelulósico

▶ "Hardwoods" vs. "Softwoods"



Tipos de biomassa vegetal: *Hardwood* e *Softwood*

▶ **Densificação:** "Processo físico de transformação de biomassa"

- › Comum: métodos de redução de tamanho e densificação
 - (produção de *pellets* – e.g. serragem, cavacos, palhas e outros resíduos agroindustriais)
- › **Objetivo:**
 1. Aumentar o poder calorífico
 2. Facilidade de aplicação
 3. Tanto na combustão direta destas biomassas quanto em outras tecnologias (i.e. gaseificação, pirólise, etc)



Considerações finais

▶ Materiais lignocelulósicos

- › **Recursos renováveis** que podem ser direta ou indiretamente utilizados para
 - › Produção de biomoléculas e/ou commodities químicas
 - › Biombustíveis → Energia (térmica, mecânica, elétrica)
- › No entanto, algumas destas aplicações são limitadas tecnologicamente
- › **Compreensão clara desta composição química**
 1. Identificar as razões pelas quais lignocelulose são tão resilientes à processos biológicos (como a hidrólise enzimática e fermentação)
 2. Papel importante na distribuição dos produtos da pirólise e no potencial calorífico
- › **Conclusão:**
 - › Escolha do processo e etapas preparatórias
 - Adequados para cada fonte de biomassa
 - Dependem fortemente de sua composição e características intrínsecas

Óleos e gorduras



Óleos vs. gorduras

- ▶ **Diferença básica:** estado físico
- ▶ **Gorduras:** sólidas ou pastosas à temperatura ambiente (25°C)
- ▶ **Óleos:** são líquidos à temperatura ambiente (25°C)

Fontes de obtenção:

- ▶ Materiais vegetais e, também, animais
- ▶ Ex: Sebo bovino, culturas oleaginosas (dendê, palma, canola, girassol, macaúba, etc), soja, etc

Composição:

- ▶ Mistura complexa de substâncias
- ▶ **mono-, di- e triglicerídios** (maior quantidade), fosfolípidos, glicolípidos, **ácidos graxos**, esteróis e componentes lipossolúveis como tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides

Lipídios e ácidos graxos



Lipídios

- ▶ moléculas solúveis em solventes orgânicos (apolares) e insolúveis em água (polar)
- ▶ **Classificados em dois grupos:**
 - ▶ **Glicerídeos** (apresentam um grupo funcional éster)
 - e.g. TAG – triacilglicerídios (possuem glicerol em sua composição)
 - ▶ **Ácidos graxos** (não apresentam grupamento éster e podem apresentar ou não insaturação entre carbonos).

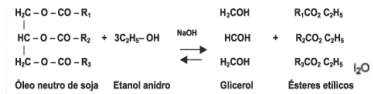


Figura 1. Transesterificação de triglicerídios, onde R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos. Fonte: Ferrari et al., Quím. Novos 28 n.1 (2005).

Lipídios e ácidos graxos

Ácidos graxos (não apresentam grupamento éster e podem apresentar ou não insaturação entre carbonos).

- ▶ Cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos apresenta de 8 a 30 carbonos
- ▶ Característica apolar é predominante sobre o efeito polar do grupo carboxílico da molécula

Tanto os glicerídeos quanto os ácidos graxos

- ▶ Podem apresentar ou não insaturação entre carbonos
- ▶ **Grau de insaturação:** Influencia as propriedades do óleo e, consequentemente, do biodiesel
 - Ex: Viscosidade, poder calorífico, estabilidade oxidativa, ponto de névoa, etc

Lipídios e ácidos graxos

Ácidos graxos saturados: só possuem ligações simples entre os átomos de carbono

- ▶ Fontes de origem animal:
 - ▶ Ex: manteiga, carnes, leites e derivados integrais, toucinho, bacon e banha de porco
- ▶ Fontes de origem vegetal:
 - ▶ Ex: óleo de coco e óleo de palma (dendê).

Ácidos graxos insaturados: possuem insaturações em sua cadeia carbônica (monoinsaturados e poli-insaturados)

- ▶ Estão presentes no azeite de oliva, óleo de canola e girassol, oleaginosas (nozes, amêndoas, castanhas), abacate e azeitona.

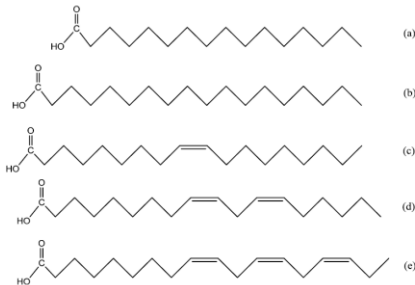


Figura 2. Principais ácidos graxos presentes em óleos: (i) saturados (a, palmitico com 16 carbonos; b, estearico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolenico com 3 ligações duplas). Fonte: (Dória, 2017)

Composição de AGs – Cromatografia gasosa

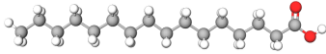
Tabela 4. Composição química de ácidos graxos em 100 gramas de óleos vegetais

Ácido graxo	Nomenclatura	Soja (g)	Milho (g)	Canola (g)	Oliva (g)	Semente de uva (g)
C<14	--	<0,1	<0,3	--	--	--
C12:0	Láurico	--	--	--	--	<0,5
C14:0	Mirístico	<0,5	<0,1	<0,2	<0,05	<0,3
C16:0	Palmitico	7,0-14,0	9,0-14,0	2,5-6,5	7,5-20,0	5,5-11,0
C16:1	Palmitoleico	<0,5	<0,5	<0,6	0,3-3,5	<1,2
C17:0	Margárico	--	--	--	<0,3	--
C17:1	Heptadecenoico	--	--	--	<0,6	--
C18:0	Estearico	1,4-5,5	0,5-4,0	0,8-3,0	0,5-5,0	3,0-6,0
C18:1	Oleico	19,0-30,0	24,0-42,0	53-70,0	55,0-83,0	12,0-28,0
C18:2	Linoleico	44,0-62,0	34,0-62,0	15,0-30,0	3,5-21,0	58,0-78,0
C18:3	Linolênico	4,0-11,0	--	--	--	--
C20:0	Araquídico	<1,0	--	--	--	--
C20:1	Eicosenoico	<1,0	--	--	--	--
C22:0	Behênico	<0,5	--	--	--	--
C22:1	Erucico	--	--	--	--	--
C24:0	Lignocérico	--	--	--	--	--
C24:1	Tetracosenoico	--	--	--	--	--

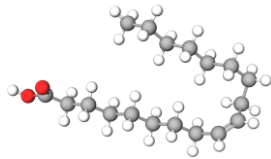
Fonte: adaptado de ANVISA (1999) Fonte: (Dória, 2017)

Lípidios e ácidos graxos

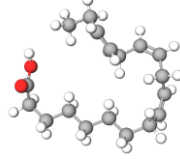
Ácido Palmítico (C16:0)



Ácido Oleico (C18:1)



Ácido Linolênico (C18:3)



► **Obs:** Composição dos óleos influencia os parâmetros (viscosidade, ponto de ebulição, etc)

Biomassa (Composição)

► Composição:

- Proporção relativa dos principais componentes orgânicos em biomassa é variável conforme a sua **fonte** (matéria-prima)
- Sacarose, Amido, Lignocelulose, ou Ácidos graxos e triglicerídeos
- Varia não apenas de acordo com o tipo fonte (ou resíduo)
 - mas também com fatores relacionados à **sazonalidade**:
 - i. Origem
 - ii. Safra
 - iii. Condições e tempo de armazenamento do resíduo



► Caracterização: Extremamente importante

- Design, otimização e controle de processos e equipamentos
 - visando produção de outros **combustíveis** e produtos químicos

Bibliografia

- Cortez, L.A.B.; Lara, E.E.S.; Olivares-Gómez, E. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- MARTINS, Leonardo F. **Caracterização do complexo celular de Penicillium echinulatum**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 121 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica).
- STREFFER, F. **Lignocelulose to Biogas and other Products**. *JSM Biotechnol Bioeng* 2(1): 1023, 2014.
- F.G. Acien, J.M. Fernández, E. Molino-Girna, Economics of Microalgae Biomass Production, in: *Biofuels from Algae*, Elsevier, 2014; pp. 313–325.
- N. Yu, L.T.J. Dieu, S. Harvey, D.Y. Lee, Optimization of process configuration and strain selection for microalgae-based biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 193 (2015) 25–34.
- C. Song, G. Chen, N. Ji, Q. Liu, Y. Kanha, A. Tsutsumi, Biodiesel production process from microalgae oil by waste heat recovery and process integration, *Bioresour. Technol.* 193 (2015) 192–199.
- http://cbc.oxona.edu/classes/bioc462/462a/NOTES/CARBO/carb_structure.htm
- A. D. Kroumov, F. B. Scheufele, D. E. G. Trigueros, A. N. Madenas, M. M. Zaharieva, H. Najdenski, **Chapter 11: Modeling and Techno-Economic Analysis of Algae for Bio-Energy and Co-Products**, Ed. In: R. Rastogi, D. Modamwar, A. Pandey (Eds.) *Algal Green Chemistry - Recent Progress in Biotechnology*, 1. Ed., Elsevier, 2017, 326 p.
- Ferri, V.C. **Bioplástica**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Pelotas-RS; Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Rede e-Tec Brasil, 2013.
- Diório, A. **Determinação de compostos fenólicos e carotenoides do óleo de semente de uva (Cabernet Sauvignon e Bordo) extraído por ultrassom**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2017. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

Conteúdo

1. Definições e conceitos
2. Questões sócio-ambientais
3. Sistemas dendroenergéticos: Florestas nativas, Cultivos energéticos, Biomassa Aquática, Resíduos e subprodutos da biomassa, Resíduos e subprodutos da biomassa
4. Caracterização dos recursos dendroenergéticos;
5. Controle de qualidade e análises físico-químicas específicas
6. Processos básicos de conversão
7. Aplicações
8. Restrições à disponibilidade

Conteúdo

► Processos de transformação (ou conversão) da biomassa

- **Processos físicos**
 - Densificação da biomassa
 - Briquetagem e pelletização
 - Operações de secagem da biomassa
 - Extração
- **Processos termoquímicos (ou térmicos)**
 - Combustão
 - Produção de eletricidade a partir da biomassa (Cogeração)
 - Carbonização
 - Pirólise
 - Gaseificação
 - Produção de metanol
 - Liquefação da biomassa
- **Processos bioquímicos (ou biológicos)**
 - Digestão anaeróbia de resíduos
 - Hidrólise/Fermentação
 - Transesterificação

Processos de transformação da biomassa

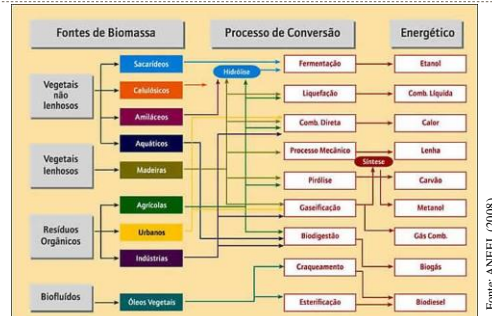


Figura 27. Processos de conversão de acordo com a fonte de biomassa e os respectivos recursos energéticos obtidos.

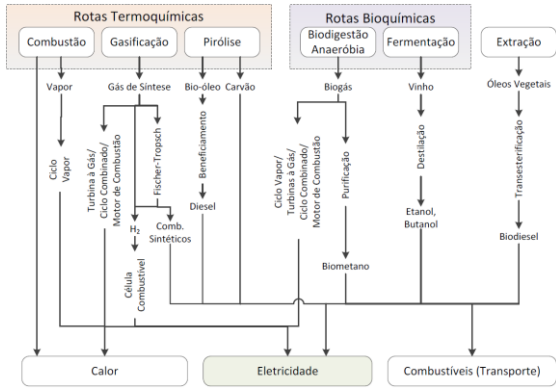
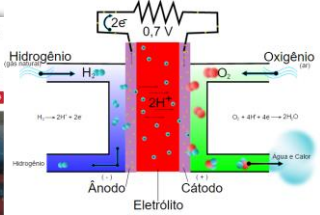


Figura 31. Representação esquemática simplificada das principais rotas de aproveitamento energético da biomassa. Fonte: EPE (2016)



- Vantagens:**
- Altamente eficientes
 - Pouco poluentes (é + H₂O)
- Desvantagem:** Alto custo

Fonte: EPE (2016)

Combustíveis a partir da biomassa

Biocombustíveis

- Processos de conversão de biomassa
- Viabilidade de cada processo depende fortemente:
 - Características físico-químicas da biomassa utilizada
 - Variam significativamente de acordo com a proveniência da biomassa
 - composição e estrutura química
 - teor de umidade
 - distribuição granulométrica
 - dentre outros fatores
 - Outros fatores técnico-econômicos
 - disponibilidade e logística de transporte da biomassa
 - custo em comparação à outros processos estabelecidos, etc

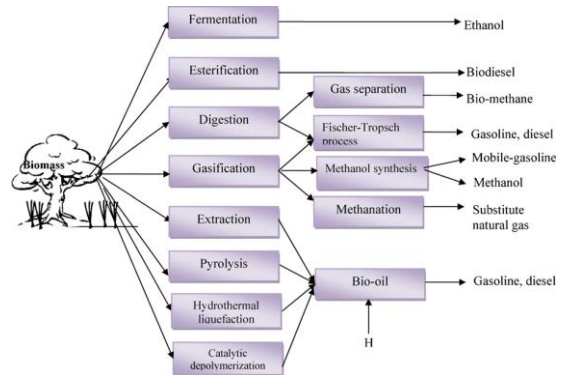


Figura 26. Diferentes tipos de biocombustíveis obtidos por biomassas (Fonte: Abbasi & Abbasi, 2010).

Classificação de biocombustíveis

Naturais, 1ª, 2ª e 3ª Geração

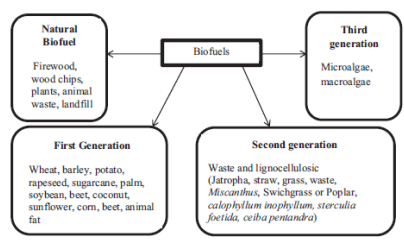


Fig. 1. Generation of biofuels.

Fonte: Noraini et al., 2014

Processos de transformação da biomassa

Processos termoquímicos (ou térmicos)

- Larga variedade de tecnologias
- Diferenciação
 - basicamente associada à quantidade de oxigênio
- Valor referência: coeficiente estequiométrico
- Exemplos: Combustão direta, pirólise e gaseificação
 - Processos baseados na:
 - Decomposição térmica da carga combustível primária (e.g. biomassa)
 - Combustão dos produtos resultantes da sua decomposição
 - Cada processo → origina a determinado derivado energético

Processos termoquímicos

▶ Combustão direta

- ▶ Fornece uma quantidade suficiente de oxigênio para se conseguir a **combustão completa** da biomassa

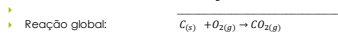
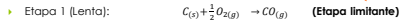
1. Reações de combustão

2. Definições: Volume de ar teórico (V_a) e coeficiente de excesso de ar (α)

$$V_a^* = \frac{V_{O_2}}{0,21} = 0,0889(C^t + 0,375S^t) + 0,265H^t - 0,0333O^t \text{ [m}^3\text{/kg]}$$

$$\alpha = \frac{V_a}{V_a^*}$$

- ▶ Reações de Combustão Completa (Carbono):



- ▶ Produto de queima:

- ▶ Gás de combustão com elevada temperatura
- ▶ Composto principalmente por:
 - Dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e nitrogênio (N₂).

Processos termoquímicos

▶ Combustão direta

- ▶ **Características:**

- ▶ Formas mais comum de conversão de energia
 - Processo simples e prático → conveniente
- ▶ Utilizado em **caldeiras** ou para movimentar **turbinas a gás**
 - **Aplicação:** Co-geração de energia
 - Produzindo vapor a alta pressão

- ▶ **Desvantagens:**

- ▶ Normalmente muito **ineficiente** (eficiência energética ≈ 20 a 25%)
- ▶ Problema da combustão direta → alta umidade (X > 50%)
 - Pode até inviabilizar o processo (e.g. dejetos)
 - (20% ou mais no caso da lenha; bagaço de cana – 50%) →
- ▶ Baixa densidade energética do combustível (lenha, palha, resíduos, etc)
 - Potencial calorífico baixo (por kg do combustível)
- ▶ Dificuldades de armazenamento e transporte

Tipos de energia

▶ Cogeração

- ▶ **Vantagens:**

- ▶ Cogeração → alternativa
 - ▶ Devido à instabilidade das grandes hidrelétricas
 - Dependentes da **quantidade de chuvas**
 - **Impactos ambientais** causados por elas
 - ▶ Indústrias conseguem com a cogeração
 - Forma **simples, segura e barata de energia**
 - Sem contar os **benefícios ambientais**
 - Rota tecnológica de queima direta é denominada
 - "Ciclo a vapor com turbinas de contrapressão"

Cogeração de energia

- ▶ **Combustível:**

- ▶ Biomassa mais utilizada é a de **origem florestal**

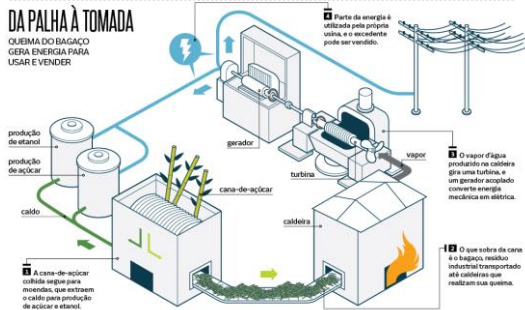
- ▶ **Exceções:**

- ▶ **Cogeração industrial – in situ**

- ▶ **Exemplos:**

- ▶ **Licor negro:** subproduto da extração da celulose
 - usado como combustível em usinas de cogeração da própria indústria de celulose
- ▶ **Bagaço de cana:** subproduto da indústria sucroalcooleira
 - Geração de energia mecânica e elétrica
 - Empregada no próprio processo industrial
 - Excedente → linhas de transmissão de energia elétrica

Cogeração de energia: Bagaço-de-cana



▶ Fonte: Revista Galileu (Acesso em 2016)

Cogeração de energia

- ▶ **Potencial energético:** Setor sucroalcooleiro

- ▶ **Bagaço de cana:**

- ▶ combustível direto e tanto para a geração de energia elétrica

- ▶ **Contexto:**

- ▶ 432 usinas de açúcar e álcool do Brasil já usam o recurso de cogeração
 - Não precisam comprar eletricidade de qualquer concessionária para funcionar

- ▶ **Possibilidade:**

- ▶ Aumento da capacidade → equipamento adequado
 - Empresa de médio porte poderia
 - Gerar excedente → abastecer uma cidade de 200 mil habitantes

▶ Fonte: Revista Galileu (Acesso em 2016)

Cogeração de energia

- ▶ **Potencial energético:**
 - ▶ Se todas as usinas do país aproveitassem ao máximo seus restos de bagaço para produzir energia
 - ▶ Gerariam o dobro de energia equivalente à:
 - ▶ Duas usinas nucleares de Angra ou três usinas de Belo Monte
 - ▶ Participação da **biomassa** na matriz energética brasileira
 - ▶ subiria dos atuais 8% para 18%
- ▶ **Requerimentos:**
 - ▶ **Investimento:** Para explorar ao máximo seu potencial energético uma usina média precisaria investir cerca de R\$ 120 milhões
 - ▶ **Payback:** venda do excedente de energia → até **sete anos**
 - ▶ **Conclusão:** Investimentos governo (subsídios e incentivos) e setor privado

▶ **Fonte:** Revista Galileu (Acesso em 2016)

Cogeração de energia – RSU (Waste-to-energy)

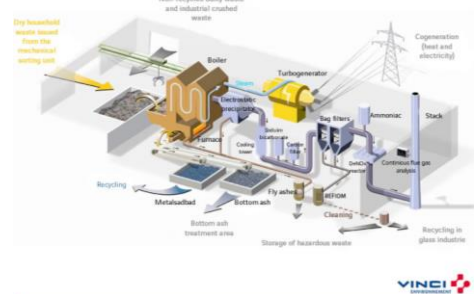
- ▶ **Estudo de caso:** SYSAV "waste-to-energy" plant (Suécia)
 - ▶ Processo integrado → Elevada eficiência energético-econômica
 - ▶ Uma das mais avançadas no mundo
 - ▶ Quatro caldeiras → Co-geração (Eletricidade e vapor – sistema integrado de aquecimento (calefação) "District Heating")
- ▶ **Capacidade:**
 - ▶ 630.000 tons lixo por ano
 - ▶ Energia Térmica: 1,5 TWh por ano
 - ▶ Eletricidade: 270 GWh
- ▶ Sistema de Tratamento de Gases de Combustão (Gás de Chaminé – "Flue gas")
 - ▶ Precipitadores (Partículas, Cinzas, etc), lavadores de gás (Metais Pesados, substâncias ácidas e básicas, SO₂, etc), catalisadores (NO_x, → N₂)
 - ▶ Gerados na combustão → Problema ambiental (Solucionável)

Cogeração de energia – RSU (Waste-to-energy)

- ▶ **Estudo de caso:** SYSAV "waste-to-energy" plant (Suécia)



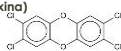
Cogeração de energia – RSU (Waste-to-energy)



▶ **Fonte:** www.vinci-environment.com/

Incineração

- ▶ **Problemática:** Principal desvantagem (Poluição atmosférica)
 - ▶ Substâncias tóxicas formadas na incineração do lixo
 - ▶ Necessidade de sistemas de tratamento
- ▶ **CO₂:** efeito estufa e aquecimento global
- ▶ **SO₂ e NO_x:** chuvas ácidas
- ▶ **HCl e HCN:**
- ▶ **Dioxinas**
 - ▶ compostos organoclorados que são bioacumulativos e tóxicos
 - ▶ Mais perigoso: **2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina)**
- ▶ **Metais pesados (Hg, Pb, Cd)**
 - ▶ Pilhas descartadas incorretamente (Responsabilidade compartilhada e logística reversa)
 - ▶ Extremamente tóxicos mesmo em pequenas quantidades (concentrações traço – ppm ou ppb)
 - ▶ Bioacumulativas, carcinogênicas e teratogênicas



Processos termoquímicos

▶ Pirólise

- ▶ **Pirólise** (do Grego pyr, pyrós = fogo + lysis = dissolução)

- ▶ Configura-se como uma reação de decomposição que ocorre pela ação de altas temperaturas (decomposição térmica)
 - ▶ Ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto
 - pela ação do calor num ambiente com **pouco ou nenhum oxigênio**

$$\square V_a \ll V_a^* \therefore \alpha \rightarrow 0$$

Processos termoquímicos

▶ Carbonização

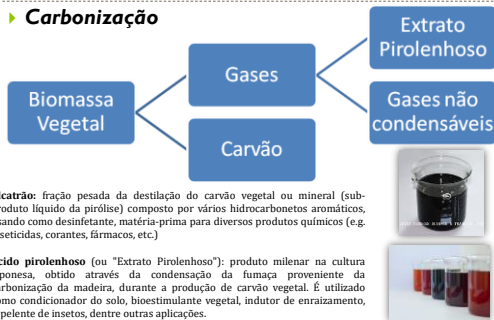
- ▶ Tipo de *pirólise*
- ▶ Mais antigo e simples dos processos de conversão de um combustível sólido (normalmente lenha)
 - ▶ em outro de **melhor qualidade** e conteúdo energético (**carvão**)
 - PCI: 15-20 MJ/kg → 30,8 MJ/kg
- ▶ Ou **bioprodutos**: **carvão ativado**, **biochar**

▶ Características:

- ▶ Processo consiste no aquecimento do material original
 - ▶ entre 300°C e 500°C
- ▶ Na "quase ausência" de ar (**Fornecimento de O₂ reduzido**)
- ▶ Até a extração do material volátil

Processos termoquímicos

▶ Carbonização



Processos termoquímicos

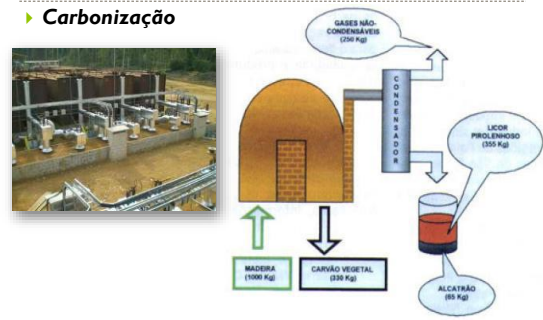
▶ Carbonização

▶ Principal produto final: **carvão vegetal**

- ▶ **Carvão (Fração sólida)**
 - ▶ **Combustível ou carvão ativado** (ativação química ou física)
- ▶ Também dá origem ao **alcatrão** e ao **ácido pirolenhoso**
 - ▶ Obs: Na carbonização a **fração sólida é predominante**
- ▶ **Vantagens:** Carvão vegetal tem densidade energética (maior potencial calorífico)
 - ▶ Duas vezes superior à do material de origem (até 30,8 MJ/kg)

Processos termoquímicos

▶ Carbonização



Processos termoquímicos

▶ Carbonização



Processos térmicos

▶ Existem diversos tipos de **pirólise**

- ▶ sendo a carbonização um destes
- ▶ Basicamente as condições operacionais variam em função:
 1. Tempo de residência
 2. Taxa de aquecimento
 3. Temperatura de operação
- ▶ Cada processo → diferentes produtos
 - ▶ Quantidade relativa de produtos
 - Gasosos, líquidos e sólidos
 - Depende também da natureza do material (composição)

Processos termoquímicos

Tabela 13. Tipos e características de processos pirolíticos.

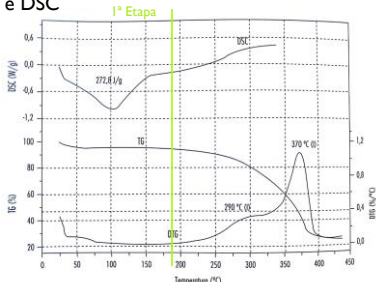
Processo	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Produtos principais
Carbonização	Horas-dias	Muito pequena	400	Carvão vegetal
Convencional	5 a 30 min	Pequena	600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 a 5 s	Intermediária	650	Bio-óleo
Pirólise Flash	< 1 s	Alta	< 650	Bio-óleo, gás
Ultra-rápida	< 0,5 s	Muito alta	1000	Produtos químicos e gás combustível
Vácuo	2 – 30 s	Intermediária	400	Bio-óleo
Hidropirólise *	< 10 s	Alta	< 500	Bio-óleo e produtos químicos
Metanopirólise *	< 10 s	Alta	> 700	Produtos químicos

Fonte: Nogueira & Lora (2003)

* Atmosfera reativa (Hidrogênio e metano, respectivamente), ao contrário das demais: atmosfera inerte (vácuo ou nitrogênio).

Processos termoquímicos

▶ TG e DSC

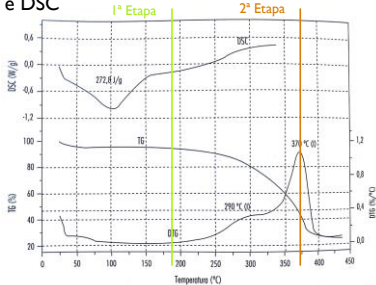


Pirólise de resíduos de madeira

(Condições: atmosfera de argônio (80 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min)

Processos termoquímicos

▶ TG e DSC



Pirólise de resíduos de madeira

(Condições: atmosfera de argônio (80 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min)

Processos termoquímicos

▶ Características termoquímicas

▶ Curvas termogravimétricas (TD) e termogravimétricas diferencial (DTG)

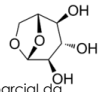
▶ Três etapas:

- $T_{amb} - 180^{\circ}C$: Secagem/Desidratação
 - ▶ Liberação da umidade em vapor d'água
 - ▶ Absorção de calor pela biomassa (caráter fortemente endotérmico)
 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)
 - ▶ Entre 110 e 180°C: Reações de desidratação dos grupos - OH (polissacarídeos)

Processos termoquímicos

▶ Curvas termogravimétricas (TD) e termogravimétricas diferencial (DTG)

- 180°C – 370°C: Reações de Pirólise
 - ▶ Entre 180 e 290°C: Degradação da hemicelulose e parcial da celulose e lignina (formação do levoglucosano)
 - ▶ Liberação moderada: CO, CO₂ e ácido acético na forma de voláteis
 - ▶ 250°C: Iniciam-se as reações exotérmicas (vide DSC)
 - ▶ 290°C: Máxima degradação da hemicelulose (DTG – Pico I)
 - ▶ 290 – 370°C: Degradação total da celulose (Máxima em 370°C | DTG – Pico II)
 - Quebra das ligações glicosídicas
 - Grande emissão de voláteis: CO, H₂, CH₄ e CO₂; e ácido acético, metanol, e acetona
 - Alcatrão → se torna predominante com o aumento da T



Levoglucosano (C₆H₁₀O₅): é um composto orgânico com uma estrutura de anel de seis carbonos formada a partir da pirólise de hidratos de carbono, tais como amido e celulose. Frequentemente utilizado como um marcador químico para queima de biomassa em estudos químicos atmosféricos → Emissão de poluentes (combustão incompleta).

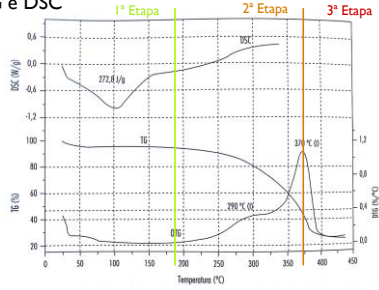
Processos termoquímicos

▶ Curvas termogravimétricas (TD) e termogravimétricas diferencial (DTG)

- $T > 370^{\circ}C$: Degradação da lignina
 - ▶ Formação dos alcatrões pesados e hidrocarbonetos
 - ▶ Degradação da lignina
 - Responsável pela formação de 50% do carbono fixo do material

Processos termoquímicos

TG e DSC



Pirólise de resíduos de madeira

(Condições: atmosfera de argônio (80 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min)

Processos termoquímicos

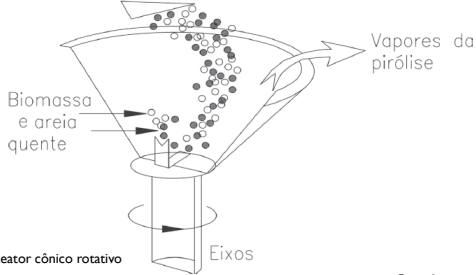
Pirólise

- ▶ Quantidade de produtos gasosos, líquidos e sólidos
 - ▶ depende principalmente das condições de pirólise
 1. Temperatura e taxa de aquecimento
 2. Granulometria
 3. Tempo de residência
 4. Pressão
 5. Tipo de atmosfera (oxidante ou inerte)
 6. Fluxo do fluido de trabalho
 7. Natureza do material
- ▶ P&D
 - ▶ mudanças substanciais na produção dos gases, líquidos e sólidos
 - aumento das taxas de aquecimento e das variações da temperatura final do processo
- ▶ Novas técnicas de pirólise
 - ▶ Rápida, flash e ultra-rápida
 - ▶ Aumento de rendimento de líquidos (bio-óleo)

Processos térmicos

Ex: Pirólise Rápida

Areia e carvão pirolizado



Fonte: Lora et al. (2012)

Processos termoquímicos

Pirólise

Tabela 10.1 — Influência da temperatura na composição química da fração sólida da pirólise de eucalipto (Fellii, 2003)

Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Cinzas (%)	Rendimento (%)	PCS (KJkg ⁻¹)
100	44,63	5,81	0,22	48,84	0,50	—	17439,00
230	50,32	5,82	0,56	42,40	0,90	87,50	19537,00
250	53,87	5,47	0,17	39,89	0,60	81,50	20617,00
300	61,96	4,17	0,7	32,17	1,00	67,00	22847,00
450	86,41	2,99	0,61	9,19	0,8	27,00	31087,00

Processos termoquímicos

Altas taxas (dT/dt)

- ▶ Favorecem
- ▶ Formação
 - ▶ Voláteis:
 - Gases
 - Líquidos

Aquecimento lento

- ▶ Baixas taxas
- ▶ Favorecem:
 - ▶ Formação
 - ▶ Sólidos:
 - Carvão vegetal

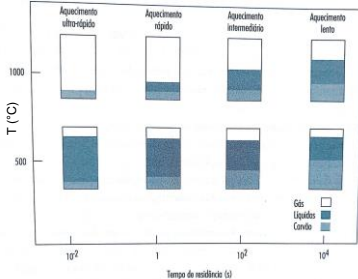
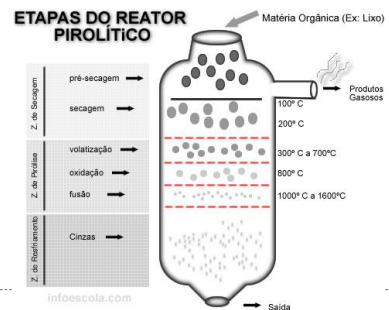


Figura 10.2 — Distribuição das frações sólidas, líquidas e gasosas em função da taxa de aquecimento, tempo de residência e temperatura de processamento (Mezardette e Girard, 1991)

Processos termoquímicos

Reator pirolítico - Aplicações: Pirólise do Lixo (RSU)



Processos termoquímicos

▶ Pirólise

▶ Aplicações:

- ▶ Brasil
 - Petrobrás utiliza a **pirólise**
 - Usina de reprocessamento de xisto e pneus
- Pneus são triturados e levados ao reator juntamente com o xisto
- Pirólise: subprodutos
 - Óleo
 - Gás



**Combustíveis
ou Precusores
Químicos**

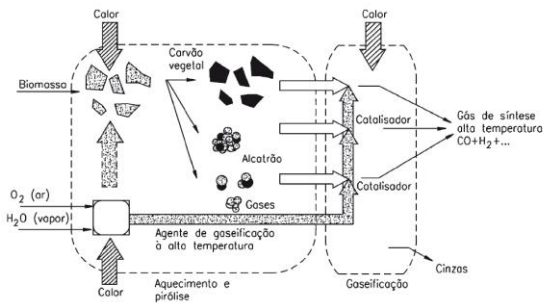
Processos térmicos

▶ Gaseificação

"A gaseificação pode ser definida como a conversão termoquímica de um material sólido ou líquido (que tenha carbono em sua composição) em um produto gasoso combustível (Gás de Síntese)."

- ▶ Oxidação parcial da biomassa em altas T (500 – 1400°C) e P (até 30 bar)
- ▶ Oxigênio limitada ($\alpha \approx 0,20 - 0,40$) (Obs: Pirólise/Carbonização: $\alpha \rightarrow 0$)
- ▶ **Produto Principal:** Não é a geração de calor (combustão)
- ▶ **Agentes oxidantes:** Ar, vapor de água, CO₂, O₂ ou misturas
 - Composição e o poder calorífico depende do agente oxidante e da biomassa

Processos térmicos



Processos térmicos

▶ Gaseificação

▶ Gás combustível → "Gás de síntese" (gás pobre ou producer gas)

▶ Composição:

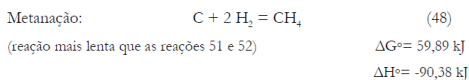
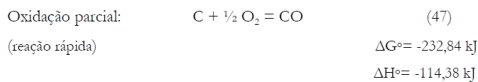
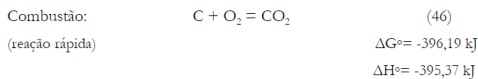
- CO: 9 – 21%
- H₂: 6 – 19%
- CH₄: 3 – 7%
- Água, Gases inertes, Hidrocarbonetos, e contaminantes

Ar O₂
PC = 5 MJ/m³ PC = 12 – 18 MJ/m³

- ▶ Gás pode ser aproveitado diretamente (combustão) ou em turbinas a gás
- Turbinas a gás: eficiência de 40-50% (geração de energia elétrica)

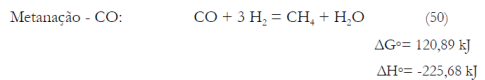
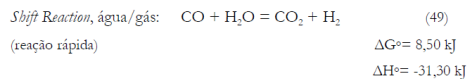
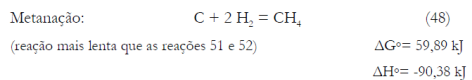
Processos térmicos

Reações exotérmicas



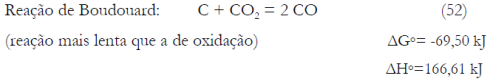
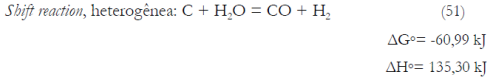
Processos térmicos

Reações exotérmicas



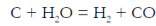
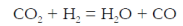
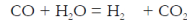
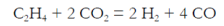
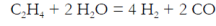
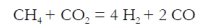
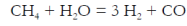
Processos térmicos

Reações endotérmicas



Processos térmicos

- ▶ **Agente oxidante:**
 - ▶ Vapor d'água
 - ▶ Elevada produção de H_2
- ▶ **Agente oxidante:**
 - ▶ Dióxido de carbono
 - ▶ Elevada produção de CO



Processos térmicos

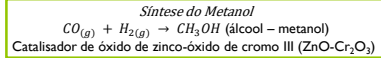
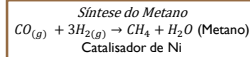
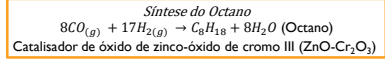
▶ Gaseificação

- ▶ A gaseificação é um das tecnologias envolvidas no *Plano Nacional de Energia 2030 (ANEEL, 2008)*
- ▶ **Aplicações:**
 - ▶ Gases combustíveis com baixo poder calorífico
 - usados diretamente em **combustão** ou na **geração de energia**
 - ▶ Gases com poder calorífico médio/alto
 - usados para conversão em **produtos químicos** → Processos catalíticos
 - Principalmente: Metano e **metanol**
 - Combustíveis líquidos: diesel e gasolina, metanol, etanol, amônia, hidrogênio
 - ▶ através de processos de síntese química catalítica (geralmente, heterogênea)

Processos térmicos

▶ Gaseificação

- ▶ Conversão em **produtos químicos** → Processos catalíticos



Processos térmicos

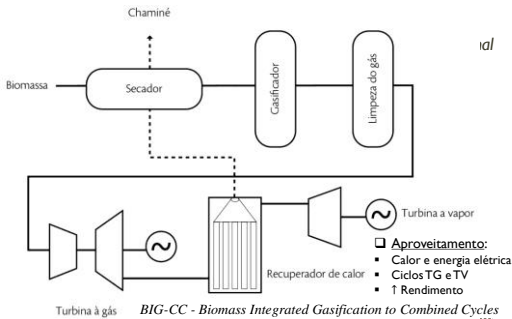


Figura 32. Representação esquemática de um sistema BIG-CC.

Gaseificador contracorrente

▶ Reator em Leito móvel

- ▶ Heterogêneo
- ▶ Reações entre biomassa e O_2
- ▶ Perfil de Temperatura
 - Regiões diferentes
- ▶ **Produto:**
 - Gás de síntese

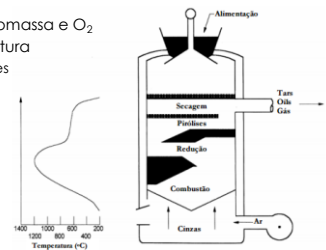


Figura 20. Gaseificador de contracorrente up-draft – Perfil de temperatura e zonas de reação (McKendry, 2002)

Gaseificador contracorrente

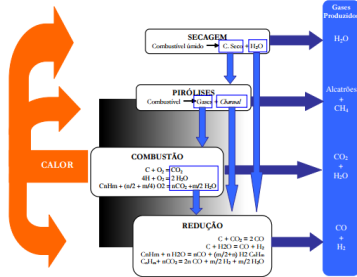
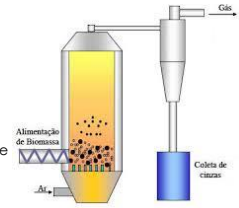


Figura 21. Estágios do processo de gaseificação.

Gaseificação em leito fluidizado

Leito fluidizado

- ▶ **Características:**
 - Bolhas de gás passam entre partículas
 - Partículas suspensas em meio inerte
 - Melhores transferência de calor e massa
 - Alta velocidade de reação
 - Fácil controle da temperatura



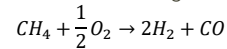
Processo de Fischer-Tropsch

- ▶ **Processo de Fischer-Tropsch (FT)**
 - ▶ Processo químico para produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene, gás-óleo e lubrificantes) a partir de gás de síntese (CO e H₂) – "Gas-to-liquid"
 - ▶ Invenção do processo original de Franz Fischer e Hans Tropsch
 - ▶ Instituto Kaiser Wilhelm, em 1920
 - ▶ Termo "Fischer-Tropsch"
 - ▶ se aplica a uma ampla variedade de processos semelhantes ("síntese Fischer-Tropsch" ou "química Fischer-Tropsch").
 - ▶ **Contexto:**
 - ▶ O produto da síntese era comercializado na Alemanha em 1936.
 - ▶ **Alemanha** → país pobre em petróleo, mas rico em reservas de carvão
 - usou o processo de Fischer-Tropsch durante a Segunda Guerra Mundial para produzir combustíveis sintéticos alternativos
 - A produção FT representou 9% da produção de combustíveis estimada na guerra alemã e 25% de combustível para automóvel naquela época.

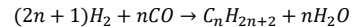
Processo de Fischer-Tropsch

▶ Reações:

- ▶ Reação do metano com oxigênio, formando o monóxido de carbono e hidrogênio:



- ▶ Reação do hidrogênio com o monóxido de carbono, formando o hidrocarboneto:



▶ Processo: Catálise Heterogênea

- ▶ Reação sobre catalisadores de Co ou Fe

Processos térmicos

▶ Liquefação

- ▶ **Direta:**
 - ▶ Definida como a **conversão térmica redutiva** de materiais lignocelulósicos ou qualquer um de seus componentes (i.e. lignina, celulose, hemicelulose) sob uma atmosfera redutora, utilizando um **sistema em fase líquida**
 - ▶ No entanto, ainda pode-se considerar a liquefação de biomassa lignocelulósicas:
 - Processos de **hidrólise** e oxidação
 - ▶ **Produto:**
 - Líquido (normalmente óleo – "bio-óleo") ou materiais solúveis

Processos térmicos

▶ Liquefação

- ▶ **Direta:**
 - ▶ Transformação da biomassa sob pressão e temperatura altas (400°C e 600°C) em produtos majoritariamente **líquidos**
 - ▶ **Funcionamento:**
 - Realizada em atmosfera redutora de hidrogênio ou mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (espécie de pirólise)
 - Biomassa é **titurada** em uma faixa granulométrica escolhida
 - **Misturada com algum solvente** (suspensão com 10% a 30% de sólidos)
 - Líquido (mais comum): **água**
 - Emprega-se também meios orgânicos (e.g. óleo creosoto - fração do bio-óleo, etileno glicol ou tetralina (tetrahidroxi-naftaleno) um excelente doador de hidrogênio)
- ▶ **Liquefação indireta:**
 1. Consiste na produção do **gás de síntese** (gaseificação)
 2. Empregando-se catalisadores transformá-lo em metanol ou hidrocarbonetos (bio-óleo) "Gas-to-liquid"



Processos térmicos

Liquefação

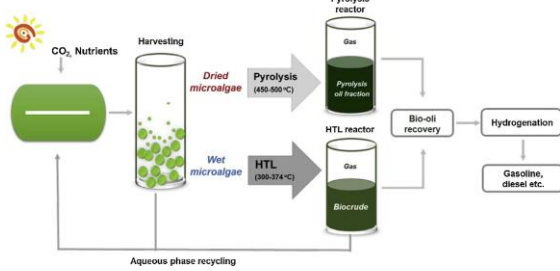


Figura 33. Produção de bio-óleo a partir de microalgas por pirólise e liquefação hidrotérmica (Fonte: Lee et al., 2015)

Processos térmicos

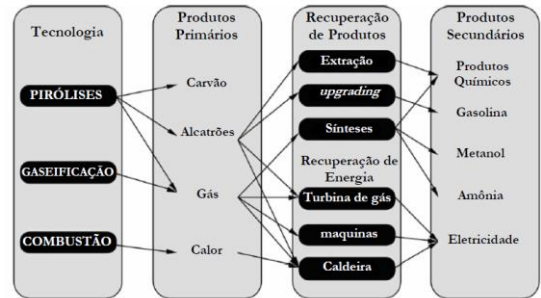
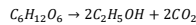


Figura 34. Processos de conversão térmicos (termoquímicos) e os respectivos produtos gerados.

Processos bioquímicos

Fermentação

- Qualquer matéria-prima que contenha sacarídeos
 - Principal aplicação: **Produção do Etanol** por meio de fermentação
 - Leveduras: *Sacharomyces cerevisiae*



- No entanto, somente açúcares fermentescíveis são metabolizados pelas leveduras

Hidrólise:

- Sacarose (cana-de-açúcar): Invertase produzida pela própria levedura
- Amido (milho): Liquefação hidrotérmica
- Celulose: Várias enzimas (e.g., celulase, celobiase e β -glicosidase)
 - Após pré-tratamento de designificação (e.g. Alcalino-oxidativos, Explosão à vapor)

Processos bioquímicos

Fermentação: Processo Melle-Boinot

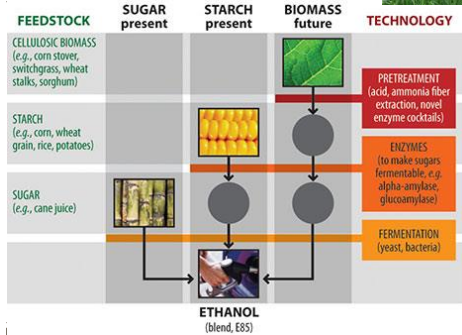


Processos bioquímicos

Fermentação

- Bioetanol "comum"**
 - Brasil: sumo extraído da cana de açúcar (caldo-de-cana)
 - Estados Unidos: milho
 - Europa (França): Beterraba
- Sistema à base de cana-de-açúcar empregado no Brasil é **mais viável** que os processos americano e francês
- Etanol Celulósico
 - Etanol obtido alternativamente por dois processos:
 - Hidrólise/Fermentação:**
 - Biomassa: formada basicamente por moléculas de celulose
 - submetida ao processo de hidrólise enzimática (celulases, celobiase e β -glicosidases)

Etanol de segunda geração



<http://www.treehugger.com/files/2008/06/celulose-cellulosic-ethanol-plants-verenium.php>

Processos bioquímicos

► Fermentação

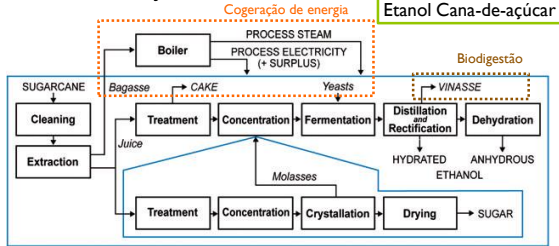


Figure 1. Sugarcane processing schematic displaying the main steps for production of anhydrous ethanol to be blended with gasoline (18–25% by volume, per government targets) and the hydrated ethanol for use in flexible fuel vehicles in Brazil.

Biofuels, Bioprod. Bioref. 8:205–223 (2014); DOI: 10.1002/bbb

Processos bioquímicos

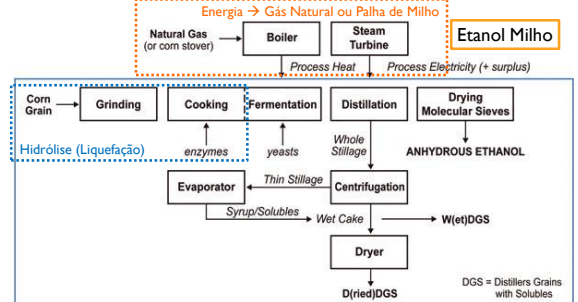


Figure 2. US dry grind corn ethanol plants schematic. Wet distiller's grains with solubles is sold to nearby livestock farms or dried and sold as animal feed. Natural gas is the predominant energy source, with electricity provided by the power grid or, in some cases, by cogeneration at the mills.

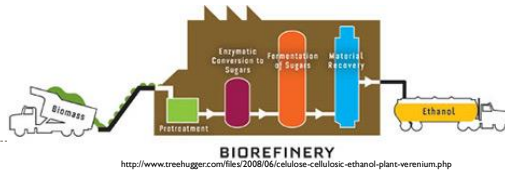
Biofuels, Bioprod. Bioref. 8:205–223 (2014); DOI: 10.1002/bbb

Etanol de segunda geração – “Etanol 2G”

► Biorefinarias

- Aproveitamento da biomassa para produção do etanol
- Etapas adicionais: (Limitantes técnico-econômicos)

 1. Pré-tratamento: ácido, alcalino, térmico, biológico, etc.
 2. Conversão enzimática em açúcares
 - Celuloses e hemiceluloses (alto custo)
 3. Fermentação
 4. Processos de separação



<http://www.treehugger.com/files/2008/06/celulose-celulose-ethanol-plant-verenium.php>

Etanol de segunda geração

► Hidrólise: Celulose

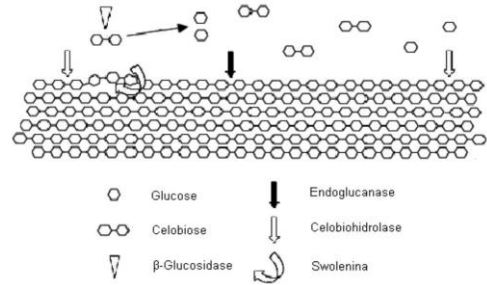


Figura 33. Modo de ação do complexo celulásico (Sinergismo endo-exo) Fonte: MARTINS (2005)

Etanol de segunda geração

► Hidrólise: Hemicelulose

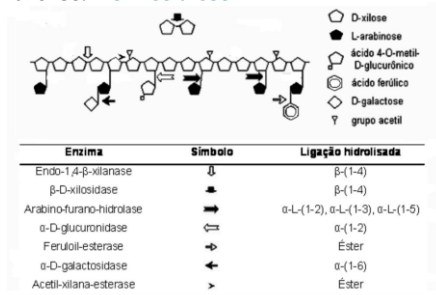


Figura 6. Sistema enzimático na degradação da hemicelulose. Fonte: Carvalho et al., (2009)

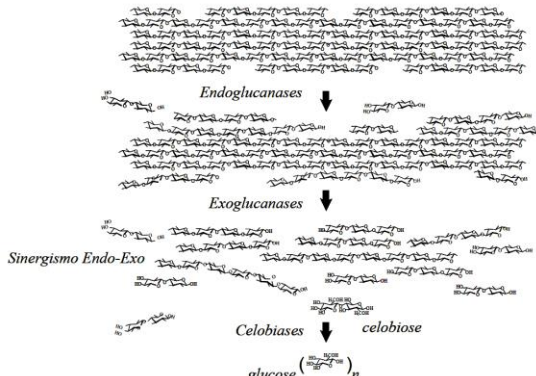


Figura 33. Modo de ação do complexo celulásico (Sinergismo endo-exo) Fonte: MARTINS (2005)

Etanol de segunda geração



Processo produtivo

► **Perspectivas:**

Cana-de-Açúcar: 2008-2009



(A vantagem competitiva é transitória)

Cana-de-Açúcar: 2010-2012



Processos bioquímicos

► **Biodigestão anaeróbica**

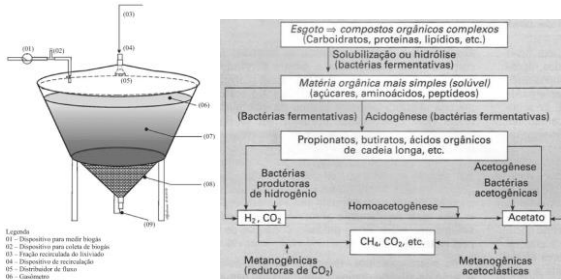
- Processo de decomposição de matéria orgânica por bactérias em um meio ausente de oxigênio
- Conversão de biomassa em **biogás** → Geração energia
- Aplicável a matérias com alta umidade (U> 80%)
 - Ex: Dejetos suínos, vinhaça, lodo ETE, etc

► **Vantagens:**

- Integração energética processos
 - Vinhaça
 - Pecuária



Processos bioquímicos



Legenda:
 01 - Dispositivo para medir biogás
 02 - Dispositivo para coleta de biogás
 03 - Função resultante do biogás
 04 - Dispositivo de neutralização
 05 - Distribuidor de flutuante
 06 - Coletor de flutuante
 07 - Flutuante
 08 - Filtro de lama
 09 - Seta de flutuante

Figura 1. Desenho esquemático do reator anaeróbico de batelada.

Digestão Anaeróbica

► **Definição:**

► *Digestão anaeróbica (DA) pode ser definida como a conversão de material orgânico em dióxido de carbono, metano e lodo através de bactérias, em um ambiente pobre em oxigênio.*

- uma das formas mais antigas de digestão
 - ocorre naturalmente ETEs e aterros sanitários na ausência de O₂
- **Produtos:** Biogás e Adubo (M-O estabilizada)

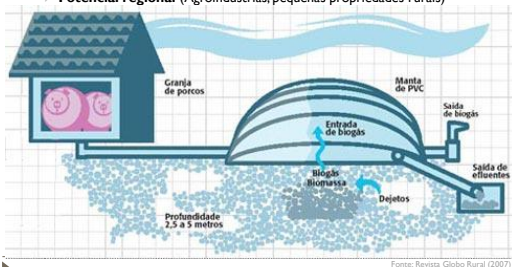
Composição típica do biogás	
	Conteúdo (% em volume)
Metano	50% - 70%
Dióxido de Carbono	25% - 45%
Vapores d'água	2% (20°C) - 7% (40°C)
Oxigênio	<2%
Nitrogênio	<2%
Amônia	<1%
Hidrogênio	<1%
Ácido Sulfídrico	<1%

Fonte: (PPE, 2014)

Digestão Anaeróbica

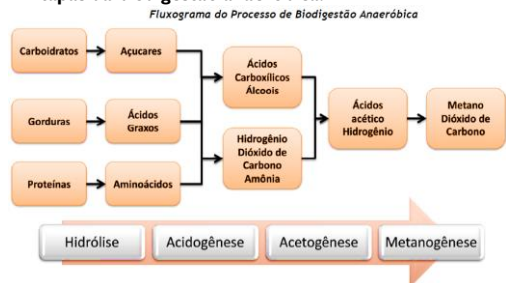
► **Aplicação: Biomassas**

- RSU, Resíduos agroindustriais (dejetos animais, fecúlicas, vinhaça, etc)
- **Potencial regional** (Agroindústrias, pequenas propriedades rurais)



Digestão Anaeróbica

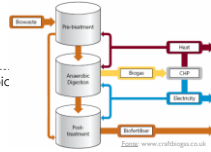
► **Etapas da biodigestão anaeróbica:**



Metanogênese é a fase mais crítica e lenta da biodigestão, sendo extremamente influenciada pelas condições de operação: temperatura, composição do substrato, taxa de alimentação, tempo de retenção, pH, concentração de amônia, dentre outros

Digestão Anaeróbica

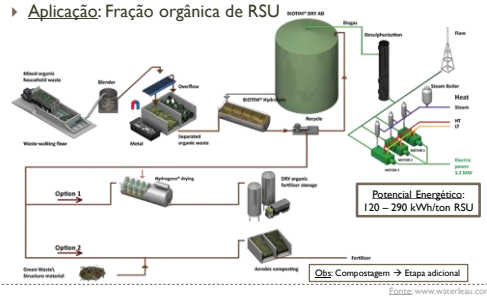
▶ Etapas do processo industrial de produção de biogás



- Pré-tratamento**
 - seleção/adequação da biomassa
 - separação dos materiais não digeríveis (e.g. vidros, metais e pedras)
 - Produção de adubos de alta qualidade (requer segregação de contaminantes)
- Digestão do resíduo**
 - produção bioquímica do biogás
 - diluição para atingir o teor de sólidos desejado
 - água limpa, água de reuso - esgoto tratado, ou líquido recirculante do efluente de digestor
- Recuperação de gás**
 - processo de recuperação, tratamento e armazenamento do biogás (de acordo com a aplicação)
- Tratamento de resíduos**
 - disposição do todo da digestão
 - bio-sólidos → aerobicamente tratados para a obtenção do produto estabilizado → aterros ou usados como combustível para incineração

Digestão Anaeróbica

▶ Planta comercial de digestão anaeróbica integrada



Digestão Anaeróbica



Biogás → Biometano

- ▶ **Upgrade (Purificação)**
 - (50 – 70% CH₄ – Biogás → 95 – 97% CH₄ – Biometano)
- ▶ **Aplicações mais nobres:**
 - Biocombustível automotivo (substituto do GNV)
 - Matéria-prima → outros processos/produtos químicos

Compostos	Impacto	Processos de separação "Downstream processes"
Água	-Corrosão em equipamentos, rede e tanques -Acumulação e condensação	
CO ₂	-Diminuição do poder calorífico -Corrosão em equipamentos, rede e tanques	
Enxofre	-Emissão de óxidos na combustão -Toxicidade	
Siloxanos	- Formação de SiO ₂ e micro cristais	
Halogênios	-Corrosão	
Amônia	-Corrosão	
O ₂	-Aumento da explosividade	

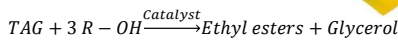
Processos bioquímicos

▶ **Transesterificação**

▶ **Produção de biodiesel**

▶ **Matérias-primas oleaginosas:**

- Commodity: Soja
- Biomassas locais (macaúba, dendê, etc)
- Resíduos: Sebo, óleos (fritura), etc
- Microalgas



- ▶ **Catálise Básica:** Mais comum e economicamente viável atualmente
 - NaOH ou KOH
- ▶ **Alcool:** Etanol e Metanol

Biodiesel

▶ **Definição:** O biodiesel é definido pela *American Society for Testing Materials* (ASTM), como um combustível líquido sintético, originário de matéria prima renovável e constituída por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais.

▶ Também pode ser definido como derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis – ANP, 2010).

Biodiesel: Especificações

- Cinzas sulfatadas:** Corresponde à quantidade de contaminantes como sais solúveis, resíduos de catalisador e metais solúveis presentes no combustível. Estes componentes são oxidados no processo de combustão formando cinzas.
- Metais alcalinos:** Os ions metálicos são introduzidos no biodiesel no processo de produção, sendo provenientes dos catalisadores utilizados (NaOH ou KOH). Estes metais podem ocasionar a formação de cinzas durante a queima dos combustíveis; além do Na e do K, também é comum a presença de cálcio e magnésio provenientes da etapa de lavagem.
- Metanol e etanol:** a presença desses álcoois pode ocasionar corrosão no sistema de combustível, baixa lubrificidade, alta volatilidade e alteração do ponto de fulgor do biodiesel.
- Acidez:** A segurança no estocagem do biodiesel pode ser reduzida por meio desse valor. Essa determinação corresponde tanto à medida de ácidos graxos livres presentes no biocombustível, proveniente da degradação deste ou da matéria prima, como a presença de resíduos de ácido mineral advindo do catalisador.
- Glicerol livre:** Corresponde a glicerol livre presente no éster (biodiesel) como contaminante proveniente da etapa de purificação do biodiesel. A presença desse componente pode ocasionar a formação de depósitos nos injetores.
- Glicerol Total:** Corresponde à soma das concentrações de glicerol livre e glicerol presente em forma de mono, di e triglicerídeos. A presença desse componente pode ocasionar formação de depósitos em injetores, motores e válvulas.
- Corrosividade ao cobre:** Essa determinação caracteriza a tendência do combustível em causar corrosão em superfícies de cobre, zinco e bronze, tais como tanques de estocagem e partes dos motores.
- Teor de fósforo:** O fósforo presente no biodiesel é proveniente das fosfolípidos (óleos vegetais e gordura animal) e sais inorgânicos presentes na matéria prima. A presença de fosfolípidos (superior a 10 mg/kg) reduz a eficiência do sistema de exaustão dos veículos.
- Resíduo de carbono:** corresponde à quantidade de material contendo carbono presente após a evaporação ou pirólise do combustível em uma determinada condição. Esse parâmetro mede a tendência do combustível em formar depósito no injetor e outras partes do sistema de combustível.
- Ponto de fulgor:** É definido como a menor temperatura à pressão de 760 mmHg na qual a aplicação de uma fonte de ignição causa a ignição dos vapores de uma substância, isto é, a determinação da inflamabilidade da substância. Essa propriedade é importante para os processos de transporte e armazenamento do combustível.
- Contaminação total:** É definida como a quantidade de material insolúvel retido durante a filtração do combustível. Alta concentração de contaminantes pode ocasionar entupimento de filtros de combustíveis e bloqueio de bombas de injeção.
- Estabilidade Oxidativa:** O biodiesel é mais sensível à oxidação que o petrolodiesel. Isso ocorre por consequência da composição do biocombustível, ou seja, a presença de ésteres insaturados torna os biocombustíveis mais suscetíveis à oxidação. A oxidação ocasiona a formação de hidroperóxidos que contribui para a formação de precipitados insolúveis e gomas entupindo filtros e sistemas de injeção. Quando a estabilidade oxidativa do biodiesel é considerada insuficiente, pode-se adicionar antioxidantes.

Bio

Propriedades	Unidade	EUA	EUROPA	BRASIL
		ASTM D6751	EN 14214	ANP N° 7*
Cinzas sulfatadas	% massa	0,02 max.	0,02 max.	0,02 max.
Sódio e Potássio	mg / kg	5 max.	5 max.	5 max.
Cálcio e Magnésio	mg / kg	5 max.	5 max.	5 max.
Teor de metanol ou etanol	% massa		0,2 max.	0,2 max.
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5 max.	0,5 max.	0,5 max.
Glicerol livre	% massa	0,02 max.	0,02 max.	0,02 max.
Glicerol total	% massa	0,24 max.	0,25 max.	0,25 max.
Corrosividade ao cobre	taxa	classe 3	classe 1	classe 1
Teor de fósforo	% massa	0,001 max.	0,0010 max.	10 mg/kg max.
Resíduo de carbono	% massa	0,05 max.		0,05 max.
Teor de ésteres	% massa	-	96,5 min.	96,5 min.
Destilação de 90 % vol, recuperado	°C	360 max.		-
Ponto de Fulgor	°C	130 min.	120 min.	100 min.
Contaminação Total	mg/kg		24 max.	24 max.
Teor de água e sedimentos	% vol.	0,050 max.		-
Teor de água	mg/kg		500 max.	-
Estabilidade oxidativa (110 °C)	h	3 min.	6 min.	6 min.

Combustíveis a partir da biomassa

► Biocombustíveis

- Processos de conversão de biomassa
- Diversificação de tecnologias eficientes
- Viabilidade de cada processo depende fortemente:
 - Características físico-químicas da biomassa utilizada
 - Variam significativamente com a proveniência da biomassa
 1. Composição e estrutura química
 2. Teor de umidade
 3. Distribuição granulométrica
 4. Outros fatores
- Outros fatores técnico-econômicos
 - **disponibilidade** e **logística** de transporte da biomassa
 - custo em comparação à outros processos estabelecidos, etc.

Fontes renováveis de energia

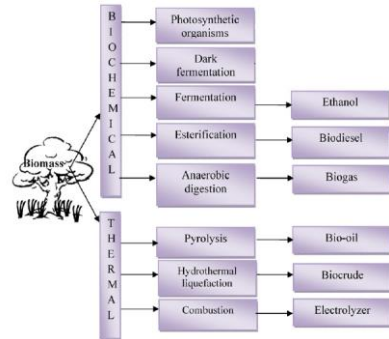


Figura 26. Diferentes tipos de combustíveis obtidos por biomassa (Fonte: Abbasi & Abbasi, 2010).

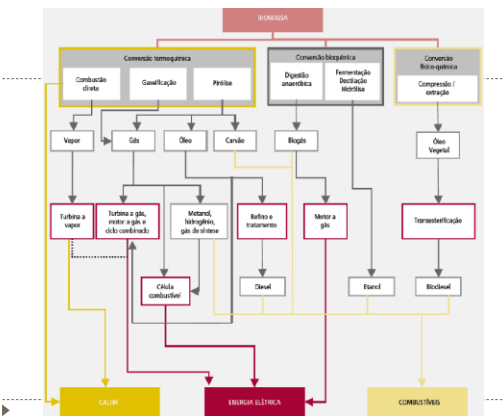


Figura 28. Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa (Fonte: Cardoso, 2012).

Restrições à disponibilidade

- Viabilização de uma determinada biomassa
 - Para fins energéticos em um país, ou região
 - Considerar as restrições de ordem:
 - Ecológica, econômica (incluindo social e a política) e tecnológica
 - Somente assim toda a biomassa potencialmente disponível (recurso) poderá assumir o **conceito de reserva**, a partir do qual se determina o potencial anual de produção (CORTEZ et al., 2008)
- **Restrições ecológicas:**
 - estão associadas à preservação do meio ambiente e qualidade de vida
- **Limitações econômicas:** são analisadas em dois níveis
 1. Necessário saber se a biomassa a ser explorada energeticamente não tem **outras aplicações mais viáveis** economicamente (industrial ou alimentícia)
 2. **Custos da biomassa explorada são compatíveis com os benefícios energéticos** e comparáveis aos **demais combustíveis correntes no mercado**
- **Restrições tecnológicas:**
 - se devem à existência (ou não) de processos confiáveis (viáveis) e operações para conversão da biomassa em combustíveis de uso mais geral

Restrições à disponibilidade

- ▶ **Transporte:**
 - ▶ Mais gastos com transporte quando comparados com os combustíveis fósseis
 - ▶ Combustíveis fósseis possuem maior valor calorífico e maior densidade
 - ▶ Processos físicos de transformação (peletização e secagem)
 - ▶ Plantações dispersas de biomassa
- ▶ **Danos ambientais:**
 - ▶ Substituição de áreas utilizadas para produção de alimentos
 - ▶ Consumo alto de água
 - ▶ Indústria de celulose fomenta o desmatamento ilegal
- ▶ **Oxidação das turbinas:**
 - ▶ Caráter alcalino da cinza causa corrosão
 - ▶ Incrustações nas turbinas
- ▶ **Barreiras econômicas:**
 - ▶ Falta de consenso entre as partes em relação aos preços

Biomassa e energia

RENEWABLE ENERGY

The use of solar energy has not been opened up because the oil industry does not own the sun.

Elon Musk Just Announced That Tesla's Solar Roofs Are Going on Sale Today

Obs: No último ano esta barreira tem sido superada!!!

Fonte: Green Solar System Acesso em 07/03/2016 - <<http://www.greensolarsystemkd.com/>>

Fontes de energia

	<p>Matéria-prima: petróleo cru ou óleo bruto</p> <p>Produtos: óleo diesel, gasolina, querosene e jet fuel</p> <p>Vantagens: tecnologia bem estabelecida</p> <p>Problemas: declínio das reservas, geopolítica complexa, poluição ambiental</p>
	<p>Matéria-prima: óleos vegetais, carboidratos</p> <p>Produtos: biodiesel, bioquerosene, etanol amiláceo ou sacarínico</p> <p>Vantagens: sustentável; economicamente viável</p> <p>Problemas: custo da matéria-prima; segurança alimentar comprometida</p>
	<p>Matéria-prima: resíduos agro-industriais, algas, gramíneas, lixo urbano</p> <p>Produtos: etanol celulósico, butanol, bio-óleo, produtos Fisher-Tropsch</p> <p>Vantagens: não compete com a produção de alimentos; sustentável</p> <p>Problemas: inviável economicamente, tecnologia em desenvolvimento</p>

Vantagens da utilização da biomassa como fonte energética

- ▶ **Disponibilidade e abundância:**
 - ▶ Em usinas onde a cana de açúcar é utilizada:
 - ▶ Bagaço e a palha representam dois terços da energia da planta
 - ▶ Faz da biomassa uma alternativa competitiva e de grande apelo comercial;
- ▶ **Sustentabilidade e meio ambiente:**
 - ▶ A biomassa permite um balanço muito mais sustentável na produção de energia
 - ▶ Absorção de gases de efeito estufa (ciclo natural de carbono neutro) na etapa agrícola
 - não ocorre com térmicas que usam derivados de petróleo
 - ▶ Além disso, configura-se como uma **energia renovável**

Vantagens da utilização da biomassa como fonte energética

- ▶ **Descentralização e diversificação:**
 - ▶ É uma fonte produzida regionalmente
 - ▶ portanto, colabora para independência energética e geração de receita;
- ▶ **Tecnologia e infraestrutura:**
 - ▶ Maior parte dos equipamentos usados para construção de uma termelétrica com aproveitamento de biomassa é fabricada no Brasil
 - ▶ não tendo necessidade de importação (dependência de tecnologias externas)
- ▶ **Fatores Econômicos:**
 - ▶ Baixo custo de aquisição da biomassa

Desvantagens da utilização da biomassa como fonte energética

- ▶ **Desvantagens**
 - ▶ Desmatamento de florestas, além da destruição de habitats;
 - ▶ Menor poder calorífico quando comparado com outros combustíveis;
 - ▶ Biocombustíveis líquidos contribuem para a formação de chuvas ácidas;
 - ▶ Dificuldades no transporte e no armazenamento de biomassa sólida.

Considerações finais

- ▶ **Mudança da base energética mundial**
 - ▶ **Iminente e inevitável**
 - ▶ Trípode (Solar, Eólica e Biocombustíveis – biomassas)
 - Diversificações e características locais
- ▶ **Viabilização das tecnologias**
 - ▶ Depende de incentivos e P&D&I: (Academia + Governo + Empresas)
- ▶ **Estado da arte:** Lacunas a serem preenchidas em toda a cadeia produtiva de produção e aproveitamento de biomassas
 1. Cultivo e desenvolvimento (e.g. genética)
 2. Processos de preparação (*upstream*)
 3. Processos de conversão (design, otimização e controle)
 - ▶ Composição e características intrínsecas a cada biomassa
 4. Processos de separação e purificação (*downstream*)
 5. Logística e transporte de M-P e produtos
 6. Integração e aproveitamento de resíduos e subprodutos
 - ▶ "Conceito de biorrefinaria"

Superar as restrições:

- Econômicas
- Tecnológicas
- Ambientais



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia
Disciplina: Combustíveis e Biocombustíveis

Obrigado pela atenção!

Contato:

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Universidade Federal do Paraná - UFPR - Setor Palotina
Departamento de Engenharias e Exatas - DEE
Email: fabianoscheufele@ufpr.br (fabianoscheufele@gmail.com)

Bibliografia

- ▶ NOGUEIRA, L.A.H. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**, 2ª Ed., 2003.
- ▶ Corfez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Olivares Gómez, E. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- ▶ Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: Aneel, 3. ed., 2008. 236 p.
- ▶ Santos, S. F.; Borschiver, S.; Souza, V. **Biocombustíveis: Mercado, desafios e perspectivas**. Revista Brasileira de Engenharia Química, v.29, n.3, 2013
- ▶ A. D. Kroumov, F. B. Scheufele, D. E. G. Trigueros, A. N. Modenes, M. M. Zaharieva, H. Najdenski. **Chapter 11: Modeling and Techno-Economic Analysis of Algae for Bio-Energy and Co-Products**, Ed. In: R. Rastogi, D. Madamwar, A. Pandey (Eds.) *Algal Green Chemistry - Recent Progress In Biotechnology*, 1. Ed., Elsevier, 2017, 336 p.

Outras aplicações

▶ Biomassa

- ▶ **Utilização de biomassa no tratamento de resíduos**
 - ▶ Adsorção, biossorção, matérias-primas CAs
- ▶ **Co-produtos**
 - ▶ Síntese de materiais
 - ▶ Polímeros
- ▶ **Biorrefinarias → Processos integrados (eficiência global)**
 - ▶ Aproveitamento lignocelulose
 - ▶ Lignina
 - ▶ Hemicelulose (e.g. furfural)
 - ▶ Potencial elevado setor sucroalcooleiro
 - ▶ Microalgas (3ª geração)
 - ▶ Biocombustíveis e HVPs
 - ▶ Integração ao setor sucroalcooleiro → Mitigação CO₂ + fonte carbono (fermentação)

Outras aplicações

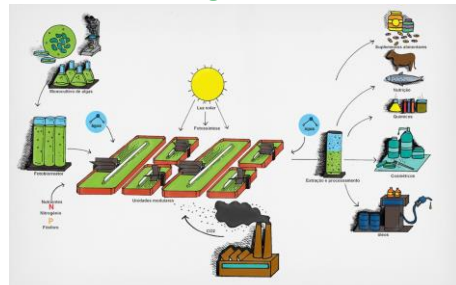
- ▶ **Co-produtos**
 - ▶ Ex: Braskem → Bioplástico



Figura 33. Análise de ciclo de vida (ACV) do plástico verde. (Fonte: Braskem, 2016)

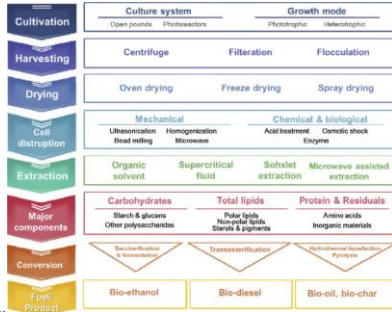
Outras aplicações

▶ Biorrefinarias - Microalgas



Fonte: Seston Biotecnologia (<http://www.seston.com.br/pt/empresas/tecnologia.shtml>)

Microalgas (3ª geração)



Fonte: Lee et al., (2015)

Microalgas (3ª geração)

Tabela 1. Principais produtos biotecnológicos

Substances	Microorganisms
Industrial Products Ethanol (from glucose) Ethanol (from lactose) Acetone and butanol 2,3-butanediol Enzymes	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Kluyveromyces fragilis</i> <i>Clostridium acetobutylicum</i> <i>Enterobacter Serratia</i> <i>Aspergillus, Bacillus, Mucor, Trichoderma</i>
Agricultural Products Gibberellins	<i>Gibberella fujikuroi</i>
Food Additives Amino acids (e.g., lysine) Organic acids (citric acid) Nucleotides Vitamins Polysaccharides	<i>Corynebacterium glutamicum</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Corynebacterium glutamicum</i> <i>Ashbya, Eremothecium, Blakeslea</i> <i>Xanthomonas</i>
Medical Products Antibiotics Alkaloids Steroid transformations Insulin, human growth hormone, somatostatin, interferons	<i>Penicillium, Streptomyces, Bacillus</i> <i>Claviceps purpurea</i> <i>Rhizopus, Aspergillus</i> <i>Escherichia coli, Saccharomyces cerevisiae</i> , and other (recombinant DNA technology)
Biofuels Hydrogen Methane Ethanol	Photosynthetic microorganisms <i>Methanobacterium</i> <i>Zymomonas, Thermosphaerobacter</i>

Fonte: Adaptado de Prescott et al., (2002)

Microalgas (3ª geração)

Tabela 1. Principais produtos biotecnológicos

Substâncias

Industrial Products: Ethanol, Acetone, 2,3-butanediol, Enzymes

Agricultural Products: Gibberellins

Food Additives: Amino acids, Organic acids, Nucleotides, Vitamins, Polysaccharides

Medical Products: Antibiotics, Alkaloids, Steroid transformations, Insulin

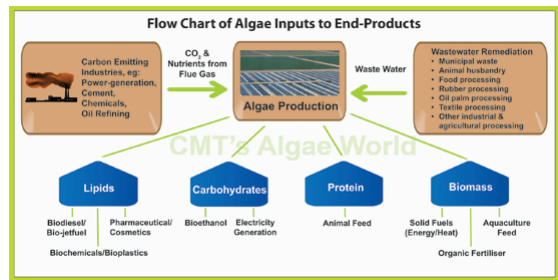
Biofuels: Hydrogen, Methane, Ethanol

Microorganisms: *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces fragilis*, *Clostridium acetobutylicum*, *Enterobacter Serratia*, *Aspergillus, Bacillus, Mucor, Trichoderma*, *Gibberella fujikuroi*, *Corynebacterium glutamicum*, *Aspergillus niger*, *Corynebacterium glutamicum*, *Ashbya, Eremothecium, Blakeslea*, *Xanthomonas*, *Penicillium, Streptomyces, Bacillus*, *Claviceps purpurea*, *Rhizopus, Aspergillus*, *Escherichia coli, Saccharomyces cerevisiae*, Photosynthetic microorganisms, *Methanobacterium*, *Zymomonas, Thermosphaerobacter*

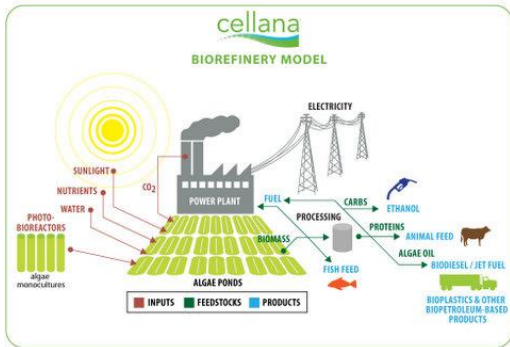
Fonte: Adaptado de Prescott et al., (2002)

Microalgas (3ª geração)

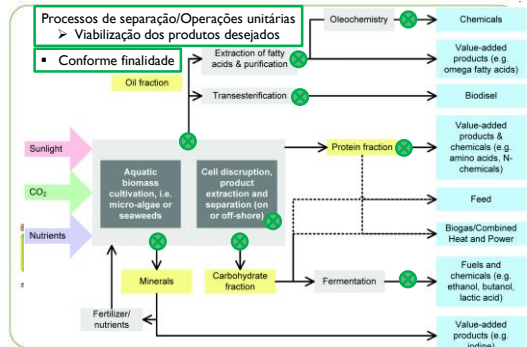
Microalgas → Potencial de mitigação de problemas ambientais (efeito estufa/aquecimento global, efluentes industriais)



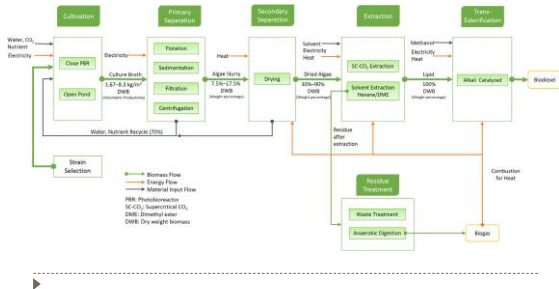
Microalgas (3ª geração)



Microalgas (3ª geração)



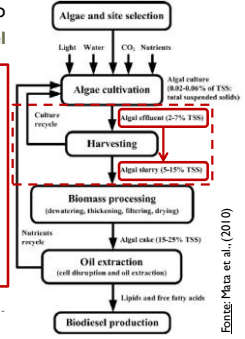
Microalgas (3ª geração)



Microalgas (3ª geração)

- Exemplo: Fluxograma de processo
- Microalgas → Aplicação biodiesel

- Coleta/Concentração da biomassa
- Possibilidades:
 - Sedimentação
 - Centrifugação
 - Filtração
 - Ultra-filtração
- Processos combinados:
 - Etapa adicional floculação
 - Agregar as microalgas
 - Viabilizar o tamanho de partículas
 - Facilitar os processos:
 - Sedimentação, centrifugação e filtração
- Função das características do sistema/microorg.

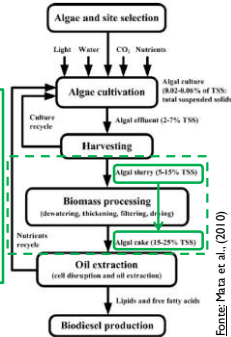


Fonte: Mata et al., (2010)

Microalgas (3ª geração)

- Exemplo: Fluxograma de processo
- Microalgas → Aplicação biodiesel

- Processamento da biomassa
- Possibilidades:
 - Desidratação da biomassa → ↑ vida útil
 - Spray dryer
 - Secagem em tambor rotativo
 - Liofilização
 - Secagem ao sol
 - Função das características do sistema
 - Destinação do produto/Aplicação
 - (Efetividade x Viabilidade econômica)

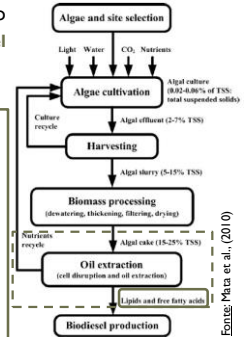


Fonte: Mata et al., (2010)

Microalgas (3ª geração)

- Exemplo: Fluxograma de processo
- Microalgas → Aplicação biodiesel

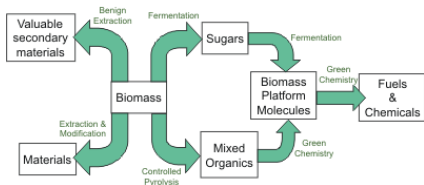
- Nova molécula alvo (produto) → Óleo
- Após biomassa concentrada
- Biodiesel - Extração dos ácidos graxos
 - Extração por solventes
 - Hexano, etanol, mistura hexano-etanol
 - Extração por ultrassom ou microondas
 - Prensagem
- Outros metabólitos (HVP - High value products)
 - Rompimento celular
 - Mecânicos (homogeneizadores, moinho de bolas, ultrassom, autoclave, etc)
 - Não mecânicos (congelamento, solventes orgânicos, choque osmótico, rompimento químico - ácido, base ou enzimático)



Fonte: Mata et al., (2010)

Green Chemistry x Biorefinaria

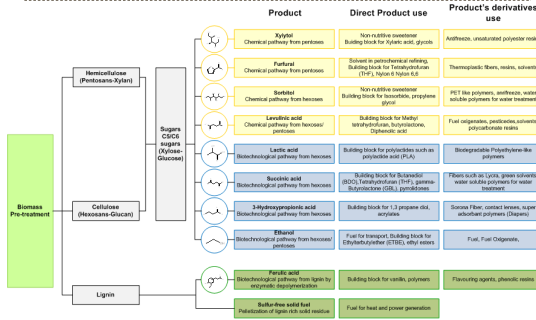
Green Chemistry and the Biorefinery



Biorrefinarias

- Definição: Desenvolvimento sustentável de tecnologias capazes de transformar recursos renováveis em produtos de maior valor agregado para a sociedade e para a indústria, como:
 - Energia, combustíveis, materiais e insumos químicos
- Conceito:
 - Análogo ao das refinarias de petróleo
 - fabricam uma grande variedade de produtos
 - sem desperdícios (mínimos) e com grande eficiência (global)
- Sucesso:
 - Projetos de biorrefinaria terão que realizar conceitualmente o mesmo com a biomassa
 - Todas matérias-primas (biomassas) possuem potencial tanto para produção energética, quanto para produtos químicos (finais ou intermediários) de origem renovável

Biorrefinarias → Futuro



Fonte: bpe.epfl.ch/page-34016-en.html

Bibliografia

- Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Olivares Gómez, E. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008.
- Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: Aneel, 3. ed., 2008. 236 p.
- Lora E.E.S. et al. (2012) Cap. 6. **Gasificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. In.: Biocombustíveis, Interciência, Editores: Lora, E.E.S.; Venturini, O.S., pp.411-498
- Revista Galileu (2016): Acesso 18/04/2016:
http://revistagalileu.globo.com/Revista/Common/0,,EMI326727-18537_00-participacao+de+usinas+de+cana+na+geracao+de+energia+do+país+produtor+ser+se.html;
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica**. Mauricio Tommasquim (coord.) - EPE: Rio de Janeiro, 2016.
- Ferri, V.C. **Bioquímica**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Pelotas-RS; Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Rede e-Tec Brasil, 2013.
- Diório, A. **Determinação de compostos fenólicos e carotenoides do óleo de semente de uva (Cabernet Sauvignon e Bordeaux) extraído por ultrassom**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2017. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).