



**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

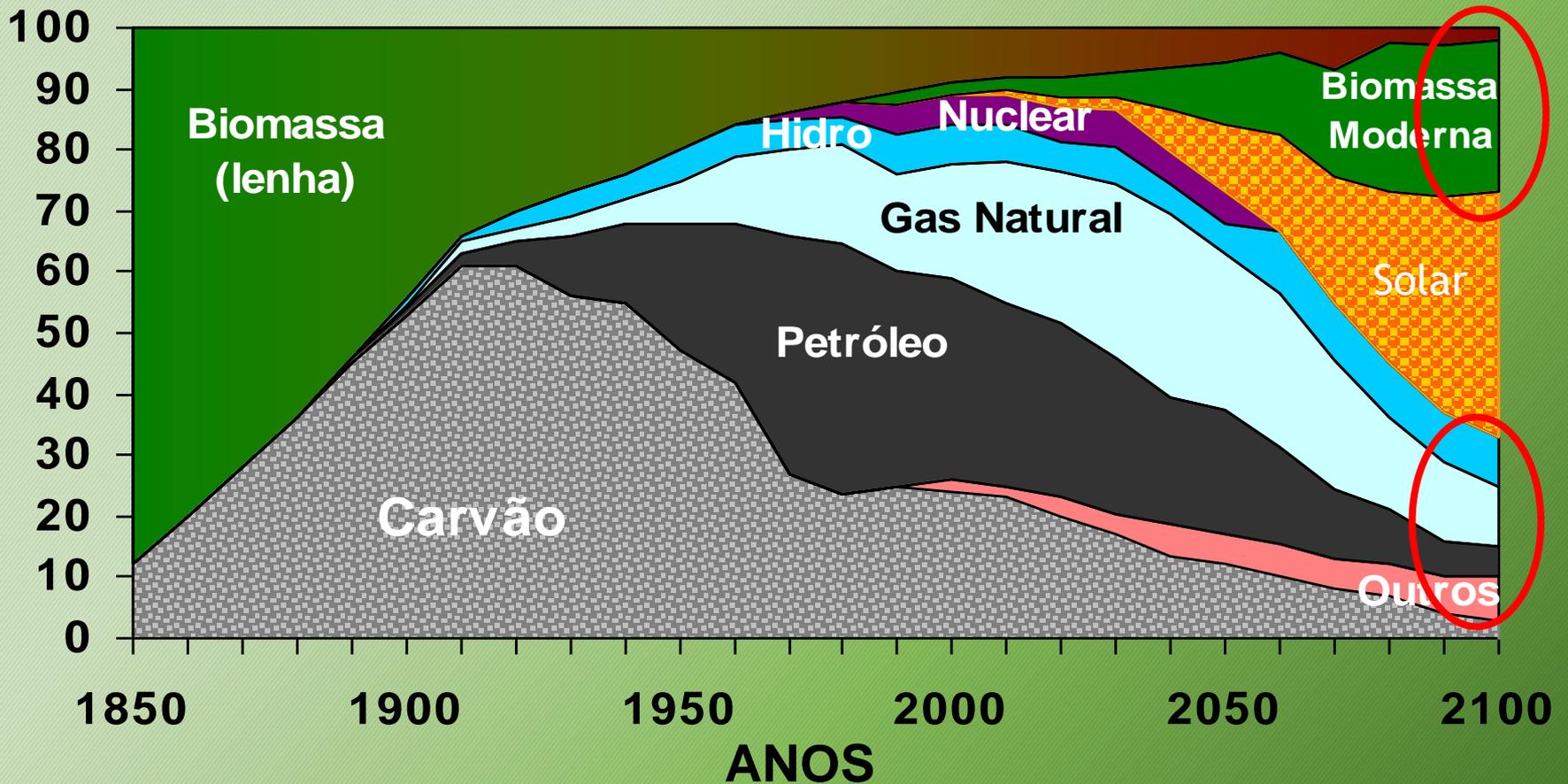


APROVEITAMENTO DE CO PRODUTOS E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS



Paulo André Cremonez
Doutor em Engenharia Agrícola

CENÁRIO E PERSPECTIVA



CENÁRIO E PERSPECTIVA



- Destaque brasileiro na produção de biocombustíveis:
 - Foco Ambiental;
 - Foco energético;
- Transformação de biomassa convencional para biomassa moderna;
- Ênfase em processos de Biodigestão Anaeróbia no tratamento de resíduos orgânicos e produção de biocombustível.

CENÁRIO E PERSPECTIVA



- O balanço energético maior quando M.P. são residuais:
 - Resíduos agrícolas;
 - Dejetos;
 - RSU.

PERSPECTIVA - MUNDO



- OPEC (Org. dos Países Export. de Petróleo) → aumento na DEP de 274 para 365 milhões de Barris de Petr. de 2015 para 2040;
- Crescimento médio de 1,2% ao ano;
- Energias renováveis cresçam 23% até 2023;

PERSPECTIVA - BRASIL



- 2017 → 293,5 milhões de TEP;
- 2,13% da energia mundial;
- Incremento de 1,8% em relação ao ano anterior;
- Incremento de 1,455 milhões de TEP somente para categoria de biodiesel, eólica, solar, biogás, resíduos de madeira, etc.

PERFIS PROFISSIONAIS PARA O FUTURO



PERFIS PROFISSIONAIS PARA O FUTURO DA INDÚSTRIA PARANAENSE

Horizonte de 2030

BIOTECNOLOGIA

FIEP
SESI
SENAI
IEL

PERFIS PROFISSIONAIS PARA O FUTURO



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

Biomassa residual



- Como **Biomassa Residual** podemos relacionar todos os resíduos e efluentes das cadeias produtivas rurais, agroindustriais e urbanas. Assim, podemos ter, por exemplo:
 1. efluentes e resíduos da cadeia produtiva da carne;
 2. efluentes e resíduos da cadeia produtiva da fécula (amido de mandioca);
 3. águas residuárias e dejetos da suinocultura;
 4. cama de aviários;
 5. esgotos urbanos;
 6. resíduos sólidos urbanos;
 7. etc.



OLEOS E GORDURAS RESIDUAIS



GORDURA DE FRANGO



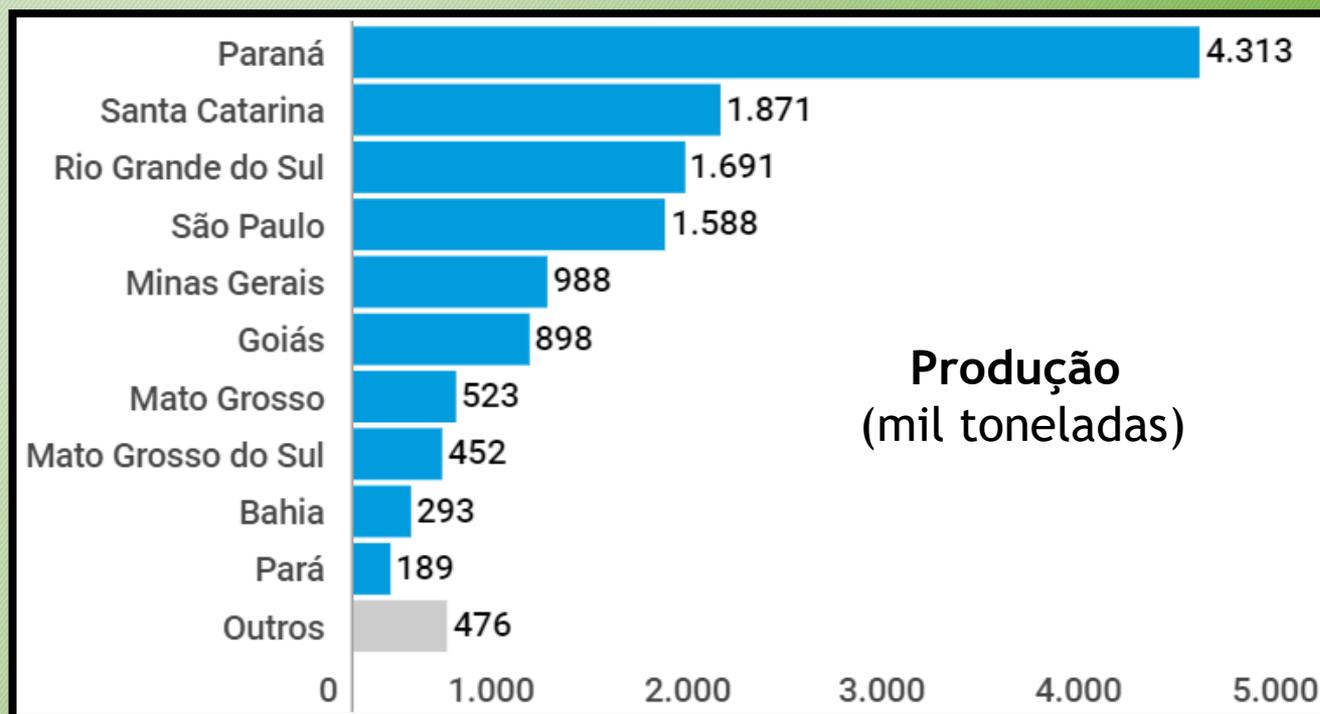
- Mercado mundial → **89.9** milhões de toneladas;
- Brasil → **Segundo** maior produtor de frangos;
- Crescimento previsto (mundo) de **70%** até **2050**;

Fonte: ABPA (2019)

GORDURA DE FRANGO



- Paraná → responsável por 31,92% da produção brasileira (2018). Fonte: Embrapa - Suínos e Aves;



GORDURA DE FRANGO



- Óleos e gorduras de baixo valor comercial;
- Representam até 70% da DBO do efluente;
- 60-80g de gordura por ave abatida;
- Aproximadamente 400 mil toneladas de óleo residual;



GORDURA SUINA



- O Plantel Brasileiro 40,3 milhões de suínos em 2017 (IBGE):
 - Sul (42,63%) → Paraná → 17,7%;
 - Nordeste (22,16%);
 - Sudeste (18,01%);
 - Restante (17,02).
- 355 mil ton/ano de graxa;



SEBO BOVINO



- O Plantel Brasileiro 209,13 milhões de cabeças (Embrapa, 2017);
- Abate → 39,16 milhões de cabeças (2017);
- 15 kg de sebo por animal;
- 1,6 milhões ton/ano.



ÓLEOS E GORDURAS ANIMAIS - IMPACTOS



- Resíduos de elevada carga orgânica;
- Apesar de biodegradáveis → grandes impactos;
- Impermeabilização do solo;
- Eutrofização de corpos hídricos;

ÓLEOS E GORDURAS ANIMAIS - BIODIESEL



- Biodiesel → Óleo de soja (principal matéria-prima \pm 80%) → 70-95% do custo;
- Biodiesel de Segunda geração → óleos e gorduras não comestíveis (residuais → baixo custo);
- Sebo bovino → 13% do biodiesel produzido;



VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO - BIODIESEL



BIODIESEL



- 1895 → Rudolf Diesel, invento de motor de injeção indireta → óleos vegetais;
- 1900 → Feira de Paris → Companhia Otto;
- 1937 → Universidade de Bruxelas → transesterificação ácida de óleo de palma;
- 1988 → Termo biodiesel utilizado pela primeira vez;

BIODIESEL



- DEFINIÇÃO

“O biodiesel é definido como substituto natural e renovável do diesel de petróleo que pode ser produzido pela alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático”

Kucek et al. (2007)

BIODIESEL



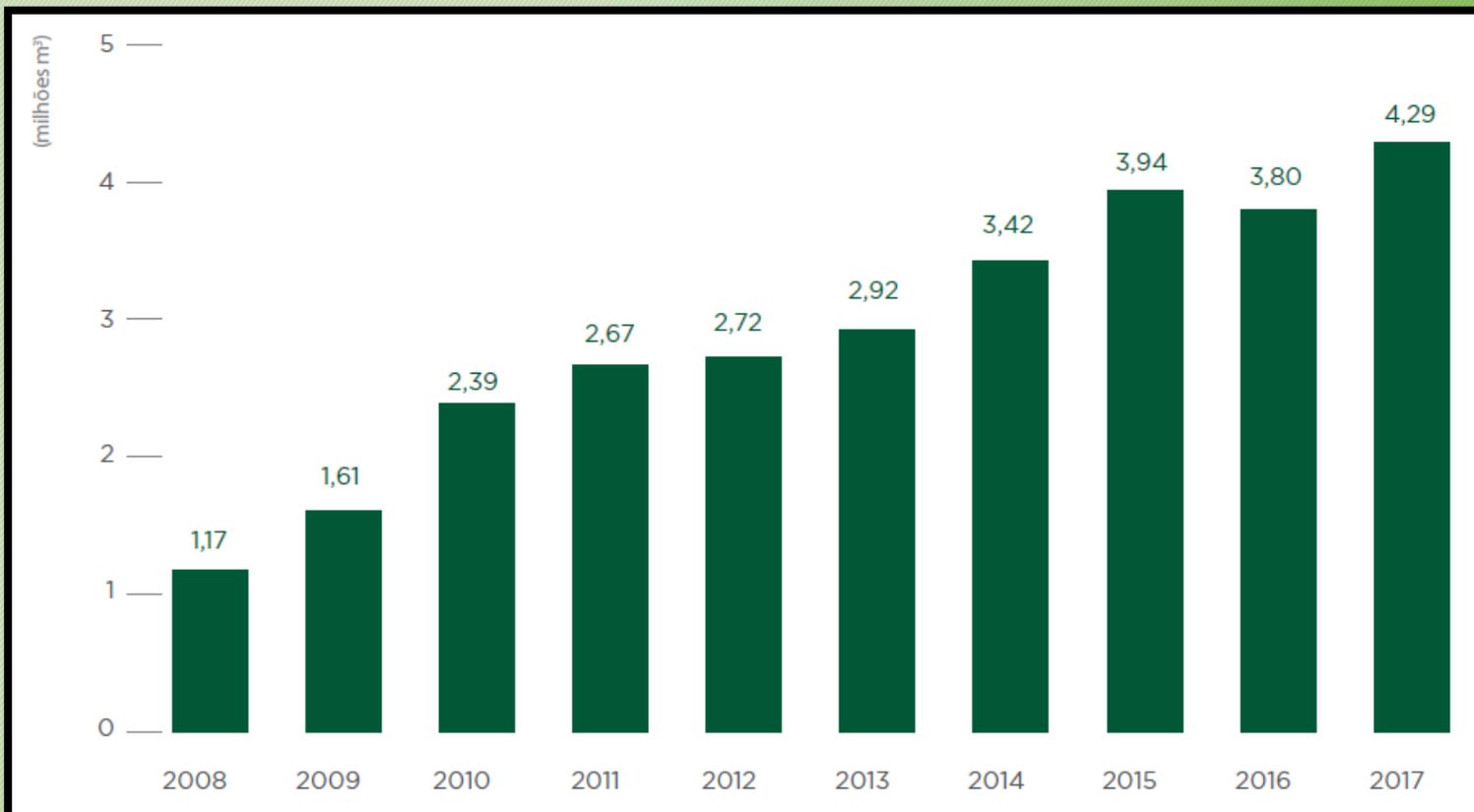
Óleos e gorduras vegetais e animais:
Os maiores componentes são os triacilgliceróis (TAG).

BIODIESEL



- Lei 11.907/2005 estabeleceu a introdução do biodiesel no Brasil;
- Atualmente utiliza-se o B10;
- Em 2017 → 4,3 milhões de m³ (12,9% superior ao ano anterior);

BIODIESEL

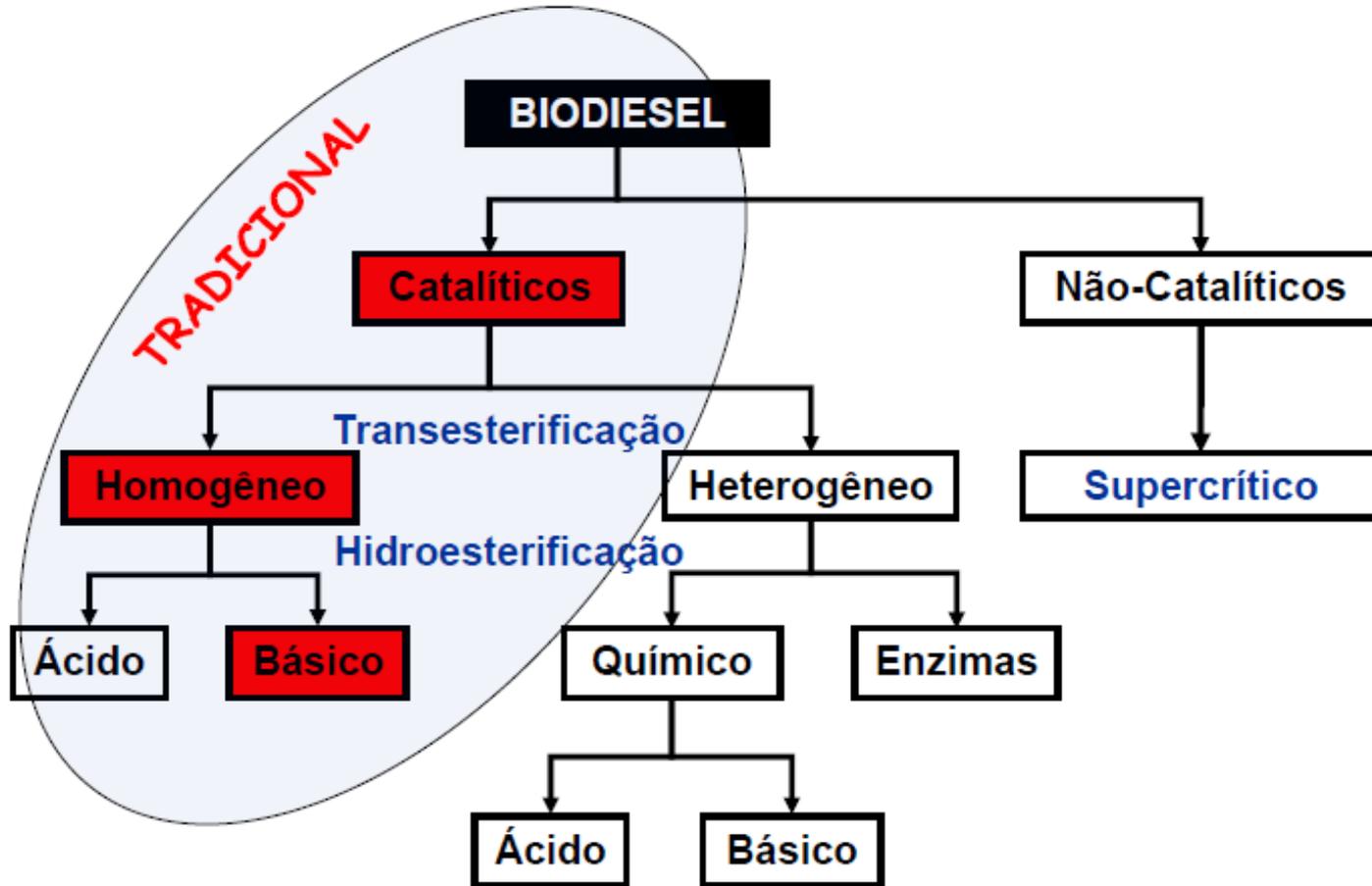


(ANP, 2019)

BIODIESEL



PROCESSOS PRODUTIVOS



BIODIESEL

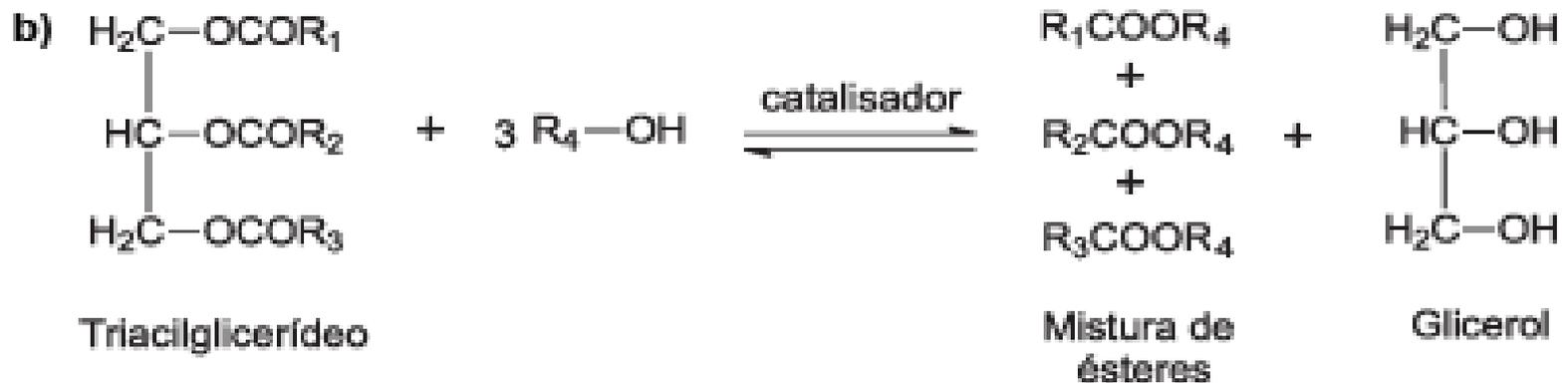


Figura 1. a) Equação geral para uma reação de transesterificação; b) equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo

BIODIESEL - RESIDUAL



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

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

BIODIESEL - RESIDUAL



Desvantagens:

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

BIODIESEL - RESIDUAL



Parâmetros para regulamentação do Biodiesel (ANP)

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

OUTRAS DESTINAÇÕES



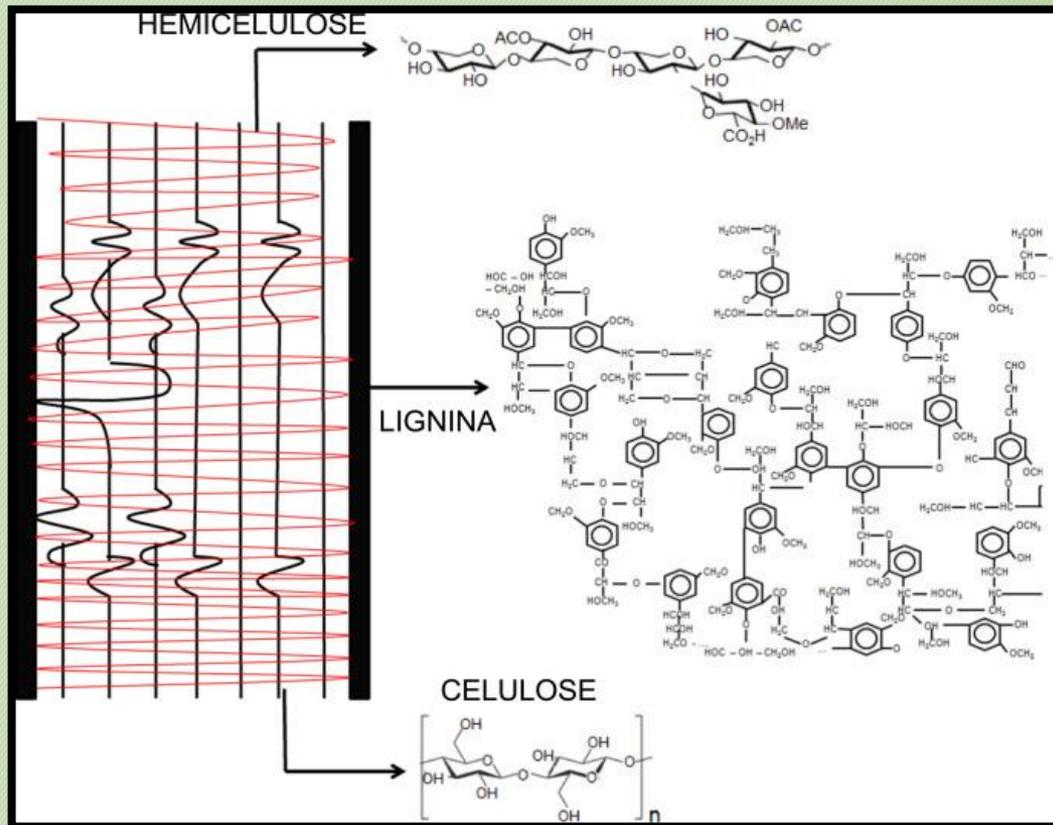
- Processos de gaseificação;
- Outros combustíveis de alto valor agregado (biogasolina, bioquerosene, etc.)



RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

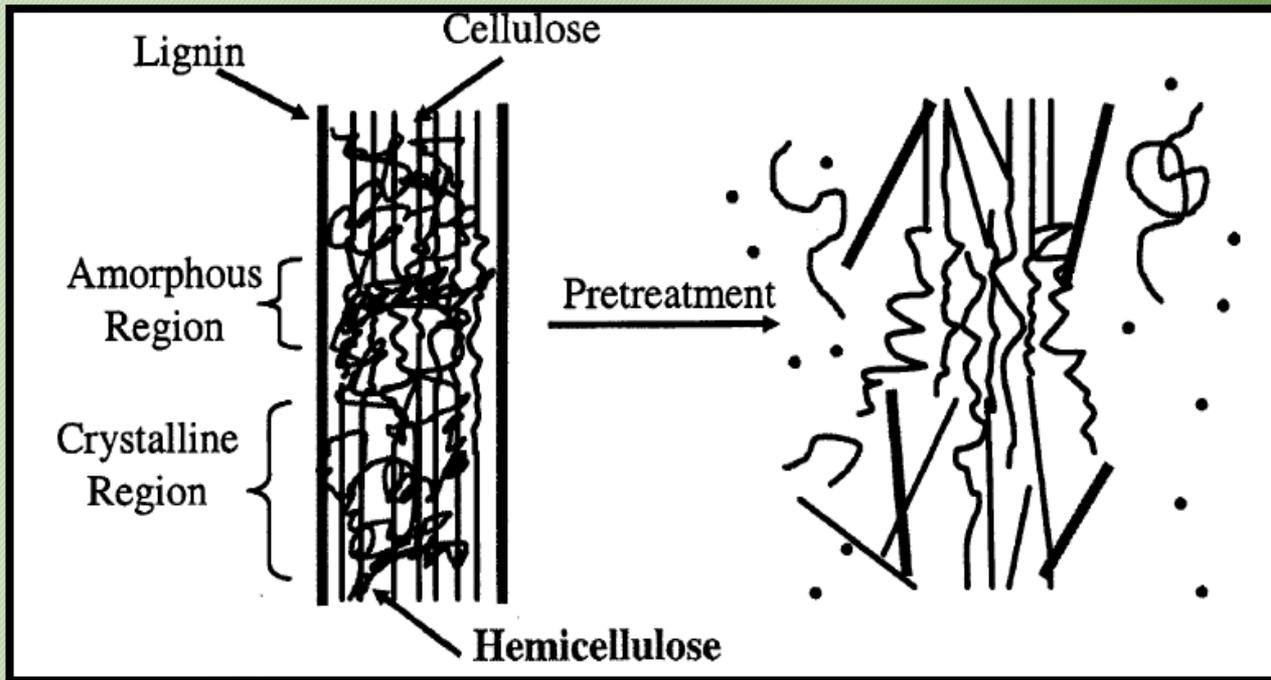


RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



- **Lignina:** Polímero aromático, tridimensional de elevado peso molecular, inibidor de digestibilidade.
- **Hemicelulose:** Derivam da glicose (monossacarídeos xilose e manose - pentoses e hexoses), alta complexidade; amorfa.
- **Celulose:** Polímero de glicose.

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



Ácidos; bases; Explosão a vapor; Expansão da fibra em amônia (AFEX); hidrólise; Processo em Separado de Sacarificação (SHF); Fermentação Simultâneas (SSF).

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



- **Celulose:** Polímero mais rico do planeta;
- **Fontes:**
 - Resíduos do sistema agrossilvipastoril;
 - Resíduos florestais (briquetes, lenha, carvão);
 - Resíduos de origem agrícola (palha, bagaço, cascas);

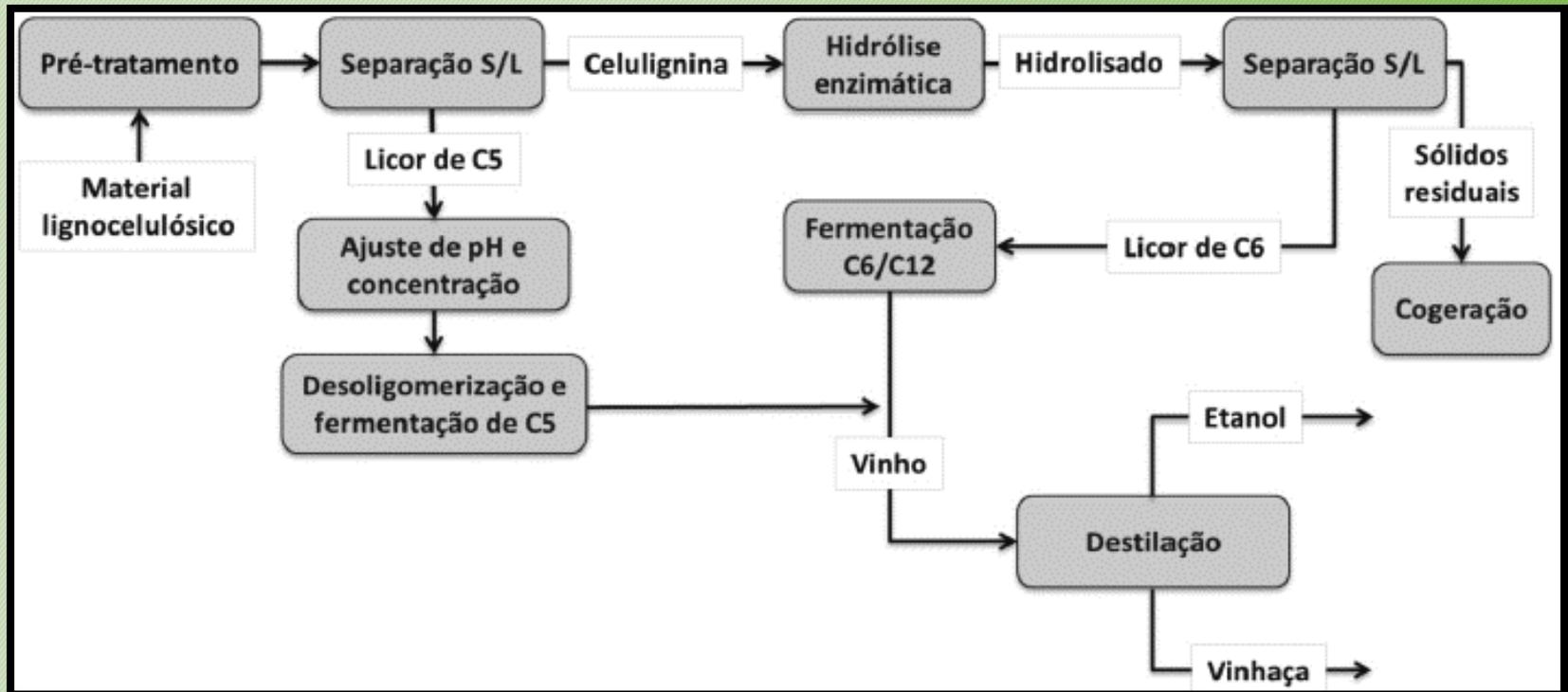
RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



Dados:

- 43,5 milhões de sacas de café (2015);
- 3º maior produtor de milho do mundo;
- Responsável por metade do açúcar comercializado mundialmente.

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



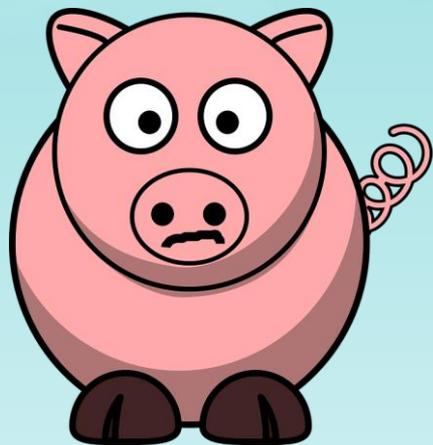
Fluxograma da rota tecnológica A para produção de etanol 2G (fermentação separada). Fonte: Milanez et al. (2016).

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS



Desvantagens:

- Elevado custo de enzimas;
- Problemas na separação das pentoses;
- Transporte de resíduos do campo.



DEMAIS RESÍDUOS ORGÂNICOS

Água Residuária de Suinocultura (ARS)



- O Plantel Brasileiro 40,3 milhões de suínos em 2017 (IBGE):
 - Sul (42,63%);
 - Nordeste (22,16%);
 - Sudeste (18,01%);
 - Restante (17,02).
- Paraná → 17,7%
- Efeito poluidor (3,5 humanos).

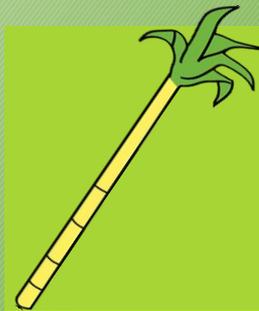


Água Residuária de Suinocultura (ARS)



- Criação intensiva → potencial poluidor (urina, fezes, água desperdiçada de bebedouros, antibióticos, etc.);
- Fonte interessante de nutrientes (fertilizante);
- Biodigestão → Geração de biogás.

Vinhaça



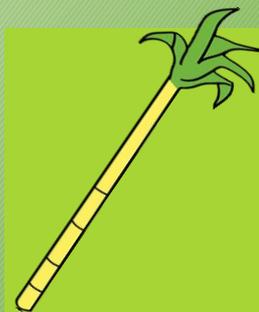
- Cana - 629 milhões toneladas de cana industrializadas por ano (IBRCA, 2017).

Fonte: RAMOS E CECHINEL,
2009

Concent. (mg/L)

• Co	pH	4,15	alido
de:	DQO	16949,76	
	Sólidos Totais	25154,61	
	Fósforo Total	60,41	
• 13	Nitrogênio	356,63	
	Nitrogênio Amoniacal	10,94	
	Potássio Total	2034,89	

Vinhaça



Mandioca



- Brasil → 12,7% da produção mundial de mandioca;
- Segundo maior produtor;
- Região sul → aprox. 5 milhões de toneladas em 2017;

Manipueira



- A manipueira é o efluente proveniente do processo de fabricação da farinha e fécula, pela prensagem da massa ralada da mandioca;
- Alta composição em carboidratos e minerais.
- Características: líquido leitoso rico em açúcares, derivados cianogênicos, linamarina, e outras substâncias.
- A linamarina é um glicosídeo cianogênico tóxico, precursor do ácido cianídrico, que é bastante volátil (Cassoni e Cereda, 2011; GONZAGA *et al.*, 2007).

Manipueira



- Gerados 300 L de água residuária /ton de raiz processada
- 600 L na produção de fécula.



Glicerol

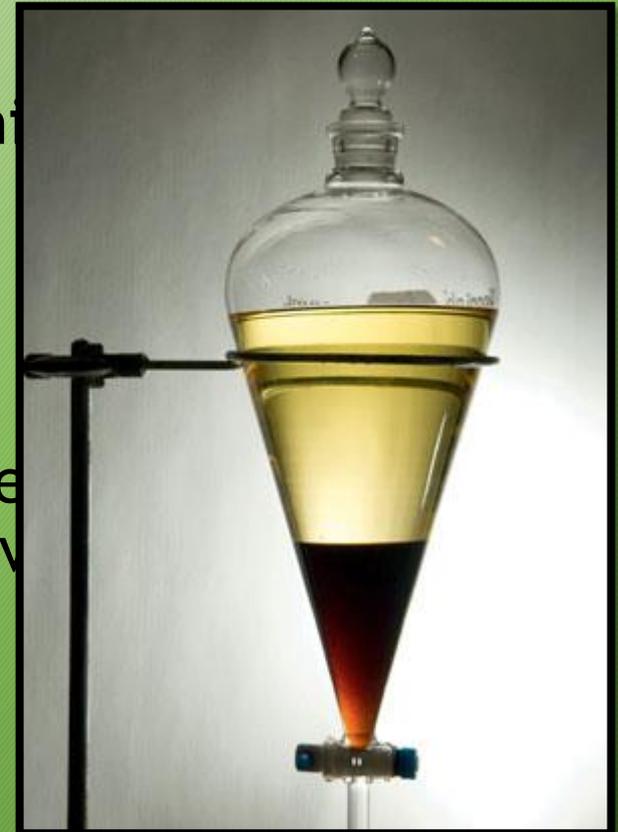


- Produção de Biodiesel;
- Reação → Geração de Biodiesel e Glicerol:
 - 10 kg de glicerina para cada 100 kg de biodiesel.
- Glicerina refinada → diversas aplicações;
- Glicerina residual → água, NaOH, ác. graxos, etc.

Glicerol



- Molécula de alto poder energético;





BIOGÁS – ALTERNATIVA ENERGÉTICA



Biogás



(CHASNYK et al. 2015; SUN et al. 2015; ABDESHAHIAN et al. 2016; HAJJAJI et al. 2016).

Biodigestão Anaeróbica



Hidrólise enzimática



Acidogênese

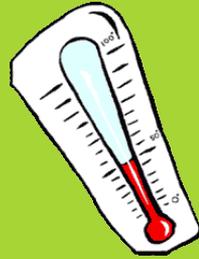


Acetogênese



Metanogênese

Fatores que afetam a Biodigestão



- Temperatura:
 - psicrófilas (<math> < 20^{\circ}\text{C}</math>);
 - Mesofílica ($20-40^{\circ}\text{C}$);
 - Termofílica ($> 45^{\circ}\text{C}$).
- pH: 6-8;
- Acidez Volátil (AV);
- Alcalinidade: (Relação AV/AT <math> < 0,5</math>);
- Relação C/N:
 - 20-30 (REICHERT, 2005);
 - 30-35 (MOURA, 2012);
- Tempo de Retenção Hidráulica (TRH);
- Concentração de Sólidos: Silva (2001) <math> < 6-8\%</math>.
- Característica de sólidos.



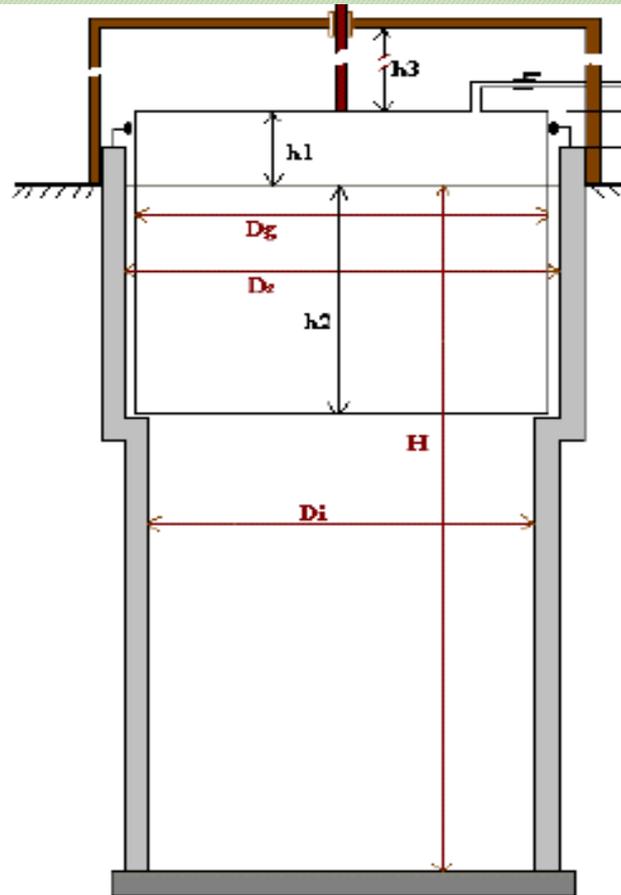
Biodigestores Rurais



- Como biodigestores rurais entendemos aqueles dispositivos capazes de processar **dejetos animais e resíduos comumente encontrados no meio rural;**
- **Carga de ST entre 5-13%;**
- **Elevado TRH.**

Biodigestor Batelada

- Utilizado para substratos diversos, tem a facilidade para processar altos teores de sólidos;
 - Gunnerson et all (1989) citam produções de 1 m^3 de gás por m^3 de biodigestor para % de sólidos variando de 6 a 20%;
 - A empresa Maya Farms obtinha produções de 1 m^3 de gás por m^3 de biodigestor já em 1974 com dejetos suíno diluído a 1:1 e com TRH de 30 dias;
 - Prof. Jewell et al., nos EUA \rightarrow (*dry fermentation*) 32% de sólidos obtiveram produções de $0,79 \text{ m}^3$ por m^3 com TRH de 60 dias.



Biodigestor Indiano

- Foi um dos primeiros biodigestores de alimentação contínua a ser amplamente divulgado no ocidente;
- Robusto e com alta produção;
- Popularizou a produção de biogás no Brasil.
- Alto custo da cúpula.

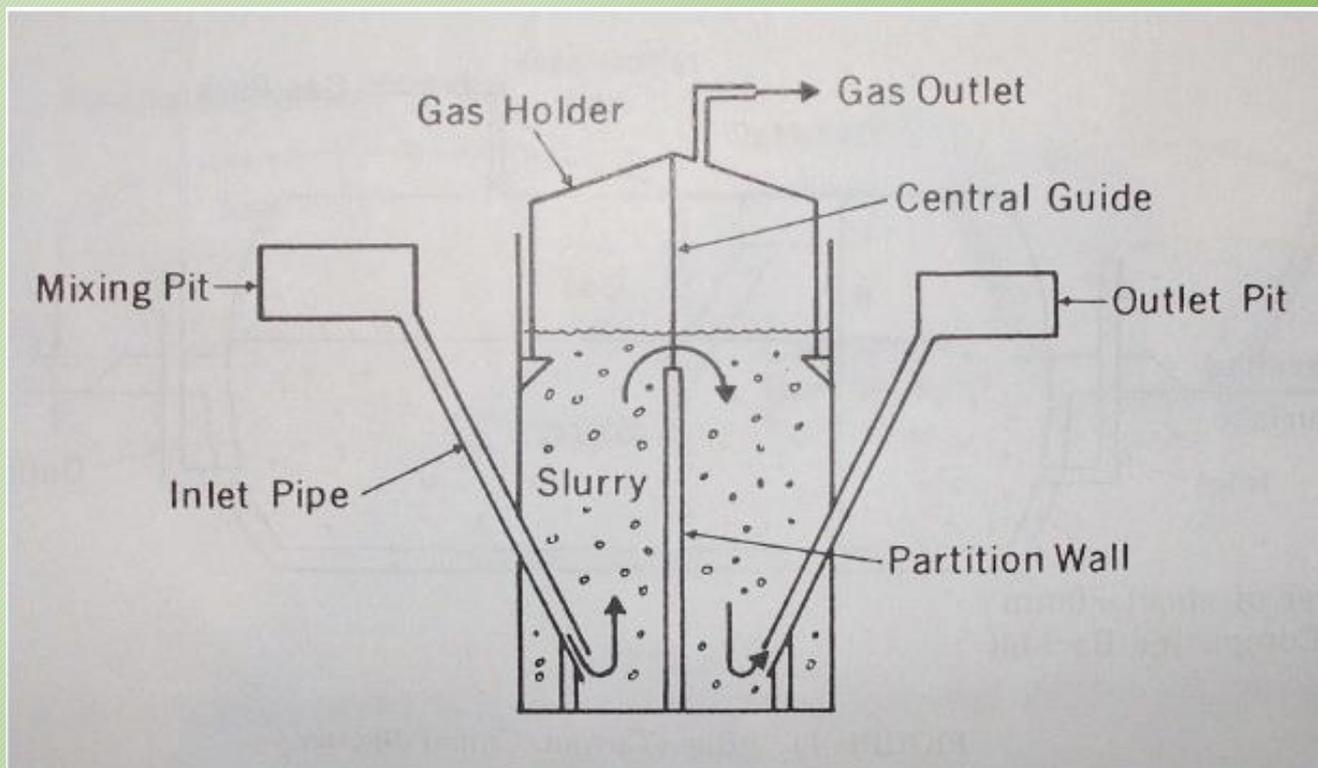


Figura 1: Esquema de um Biodigestor Indiano.

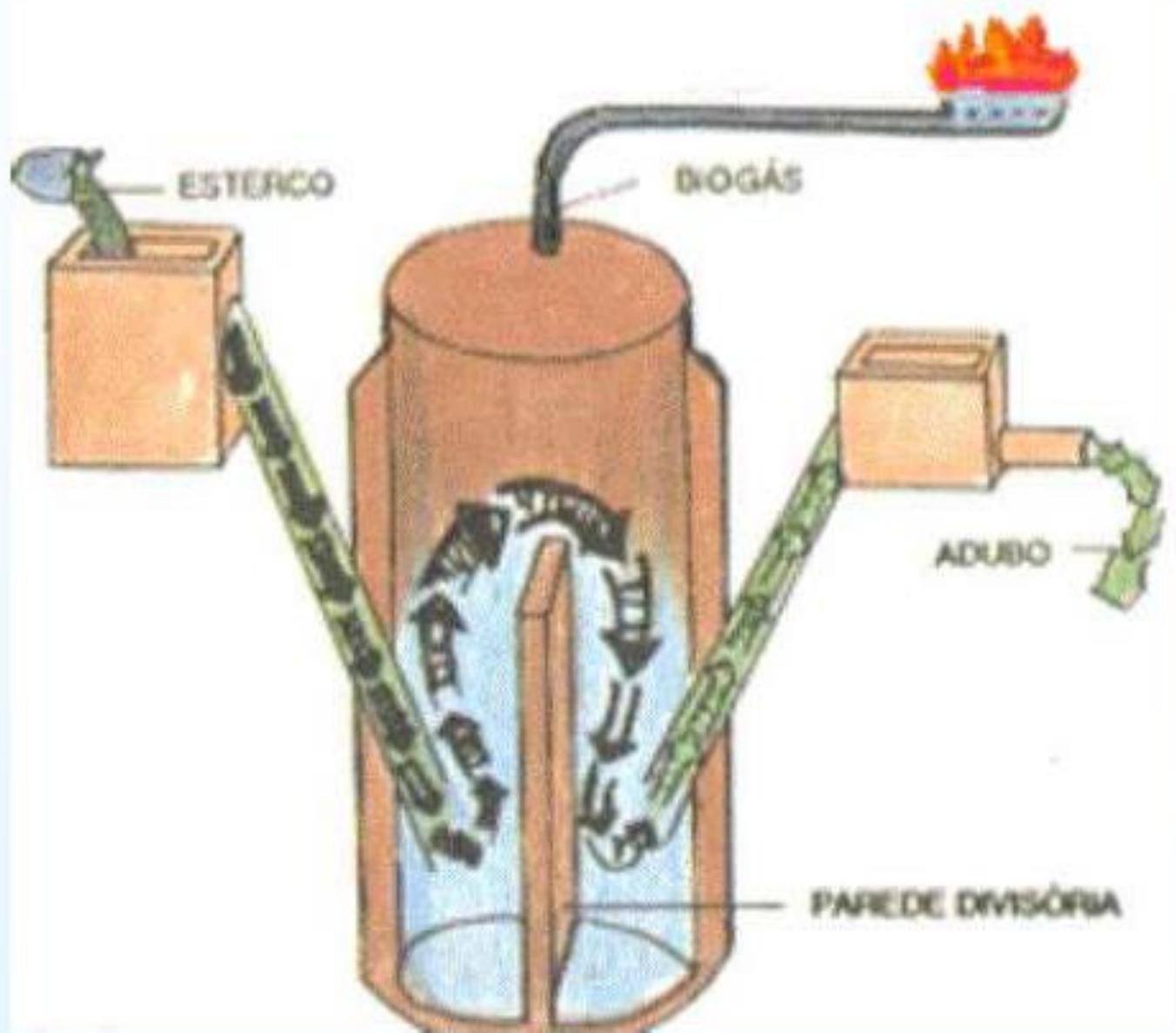


Figura 2: Movimentação da biomassa em um Biodigestor Indiano.



Figura 3: Vista de um Biodigestor Indiano.



Figura 4: Vista de um Biodigestor Indiano.

Biodigestor Chinês

- Maior sucesso no mundo;
- Baixo custo de instalação;
- Segundo estudos da UNESP, as condições climáticas do Brasil são muito boas para esse modelo;
- Pessoal treinado para construção.

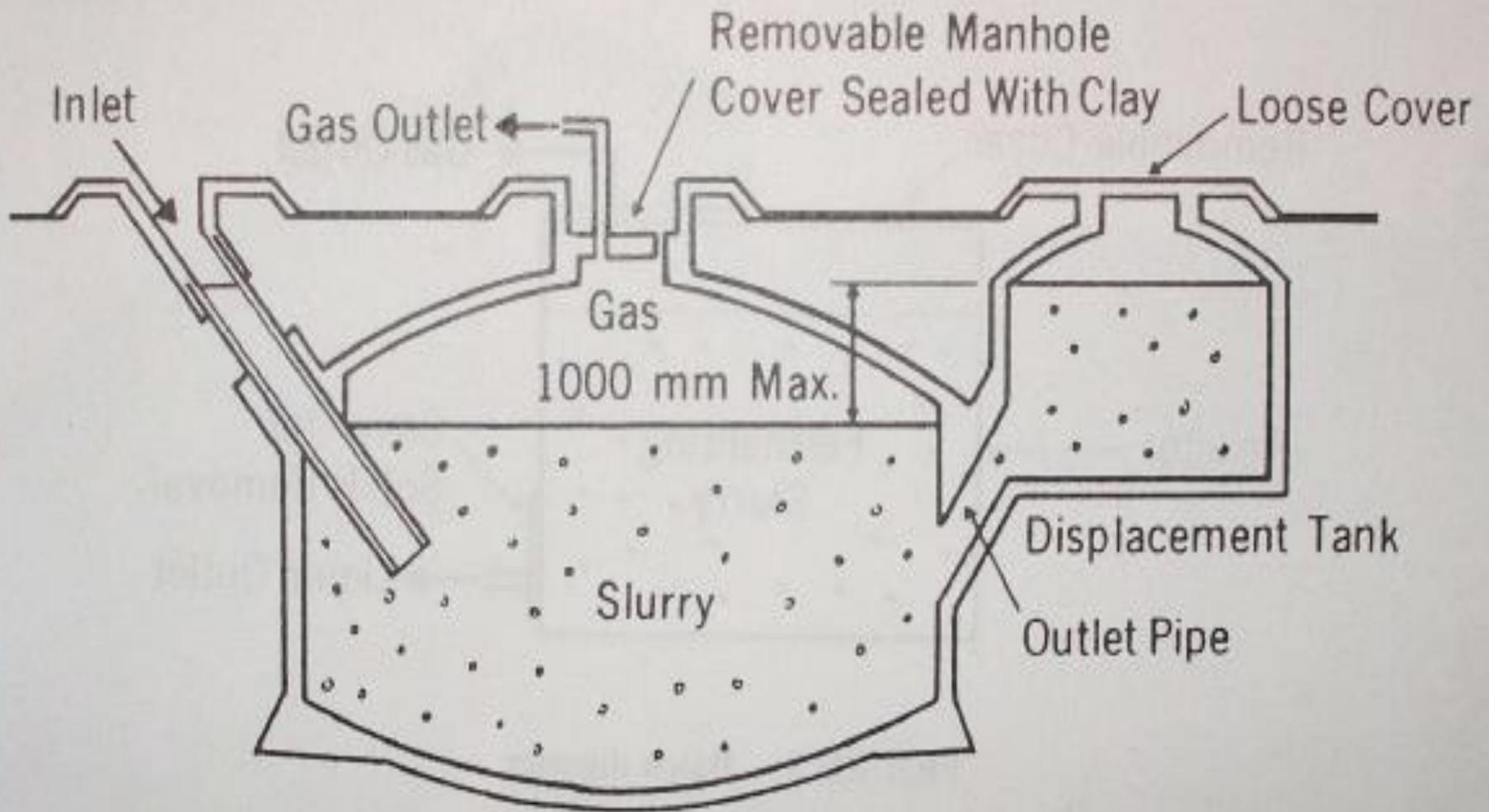
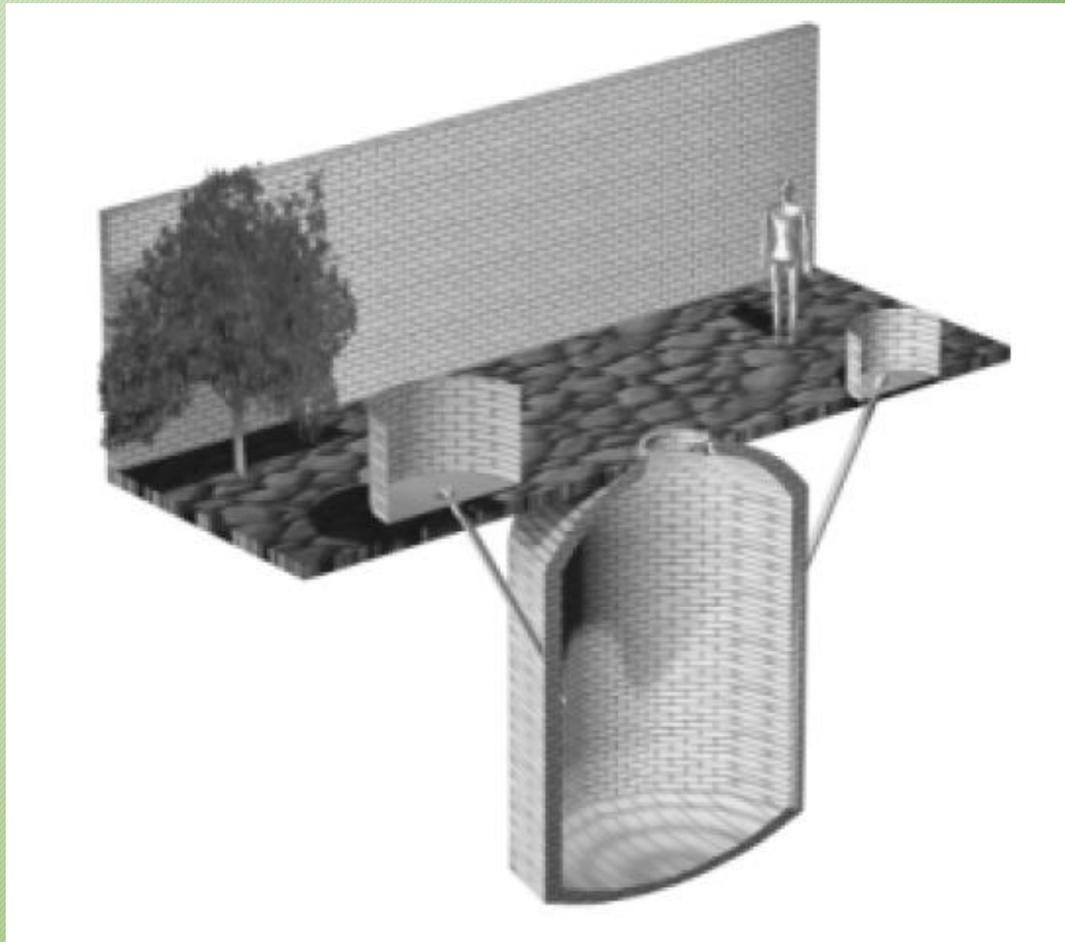


Figura 6: Esquema de um Biodigestor Chinês.

Biodigestor Chinês



Biodigestor Tubular

- Foi utilizado pela primeira vez na África do Sul em 1957, onde se registraram produções de $1,5 \text{ m}^3$ por m^3 com TRH de 35 dias (35°C);
- Difundido nos EUA após crise do petróleo;
- Biodigestor de Lona;

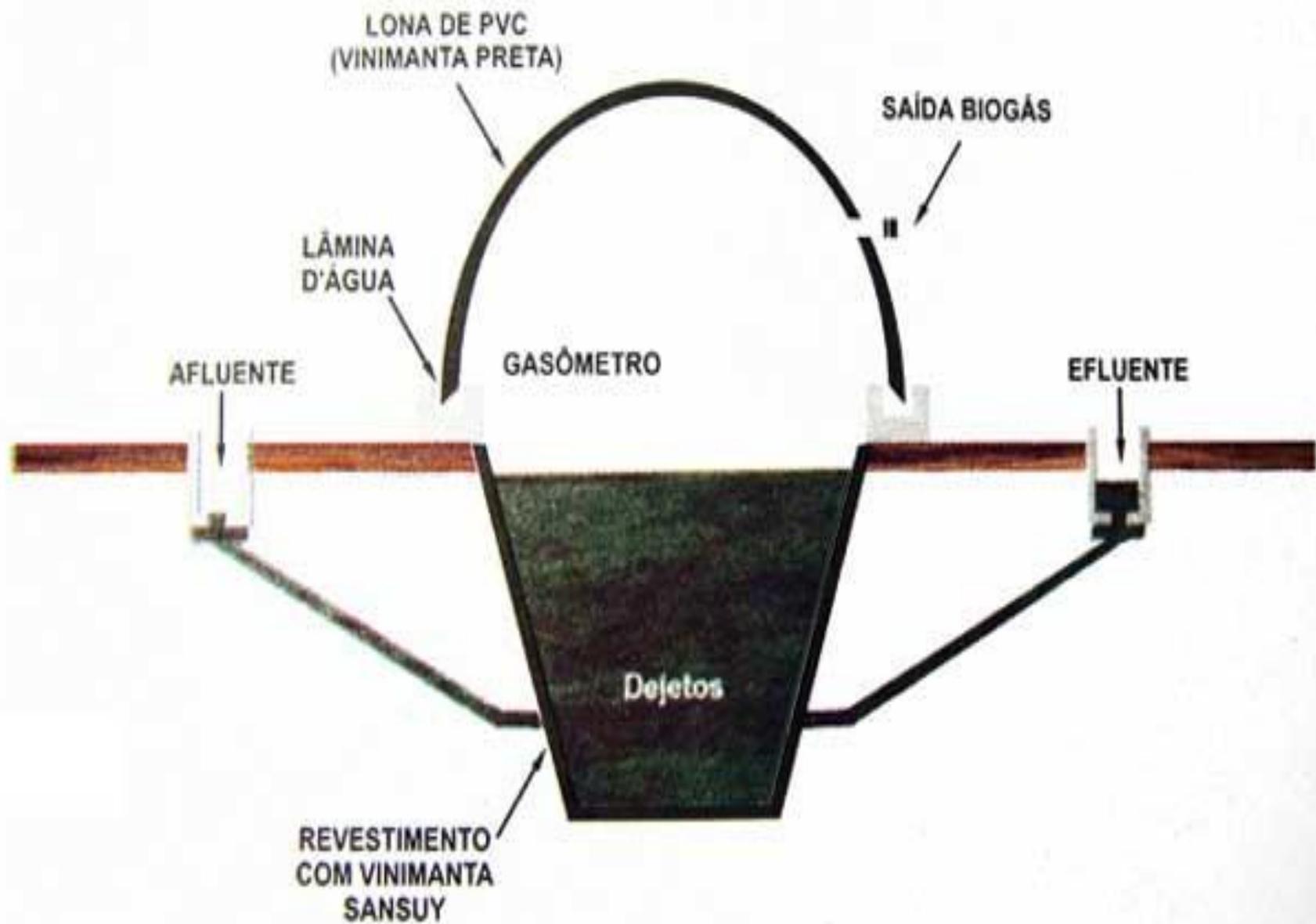




Figura 7: Biodigestor Tubular utilizando dejetos de Bovinos de Leite
— Lactobom, em Toledo-PR.



Figura 8: Biodigestor Tubular utilizando dejetos de Suínos — Mansueto Bombardelli, em Toledo-PR.



Figura 10: Biodigestor Tubular utilizando dejetos de Bovinos — Fazenda Modelo, em Engenheiro Beltrão-PR.



Figura 11: Biodigestor Tubular utilizando dejetos de Suínos — Fazenda Pontim, em Engenheiro Beltrão-PR.



Figura 13: Biodigestor Tubular utilizando dejetos de Bovinos de Leite — Fazenda Frankana, em Ponta Grossa-PR.



Biodigestores industriais

Biodigestores industriais

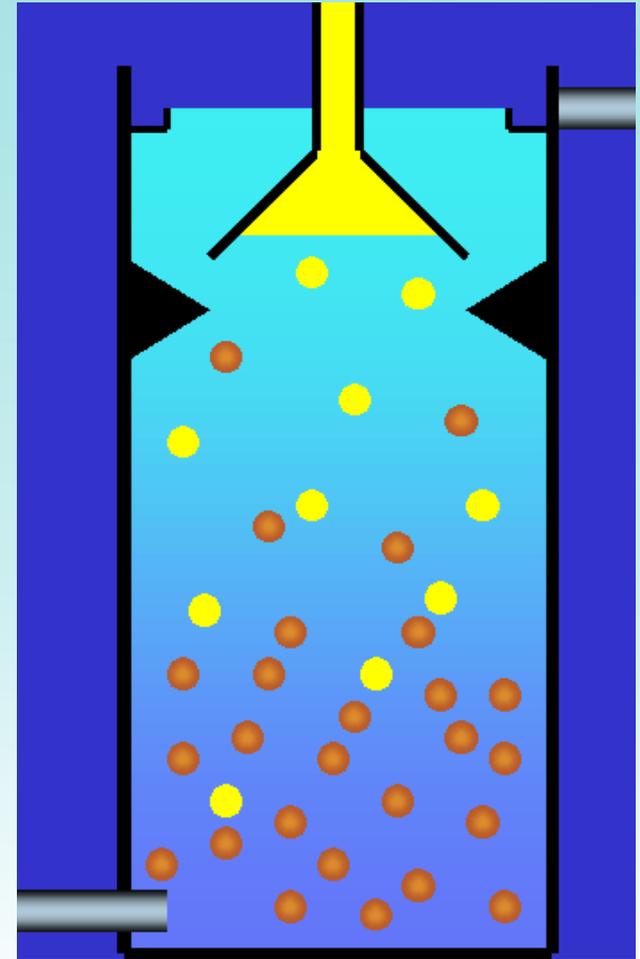
- Em função das características dos resíduos agroindustriais, os biodigestores rurais normalmente são inadequados para tratar dos mesmos;
- Para tratar de resíduos muito diluídos há duas alternativas:
 - aumentar o tamanho do biodigestor ou;
 - diminuir o tempo de residência hidráulico (TRH).

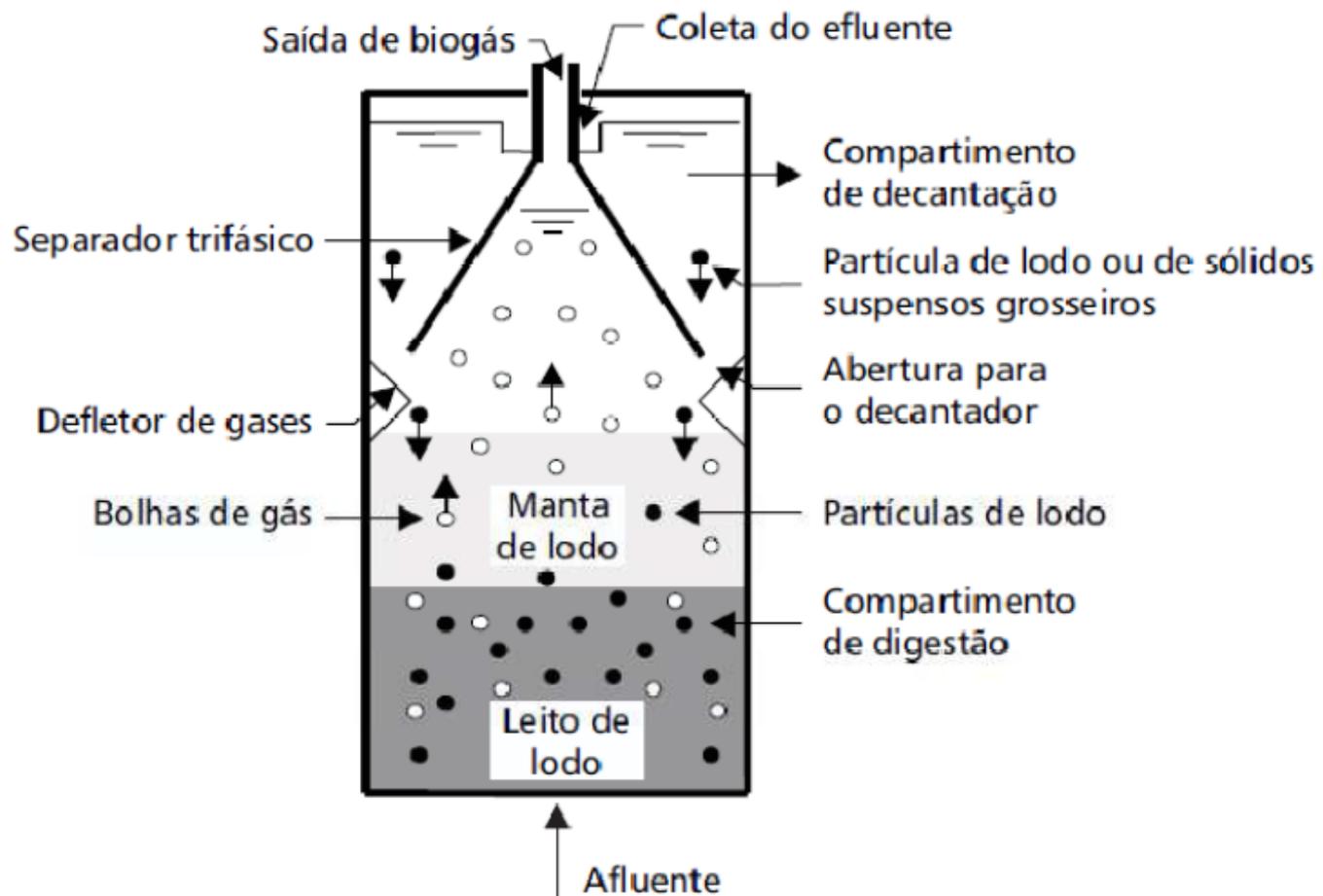
Biodigestor UASB

- Vem do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, o que significa **Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Leito de Lodo**;
- Tanque Circular → Relação $H/D = 2$;
- Fluxo ascendente com leito de lodo.

Biodigestor UASB

- Produção de até 8m^3 de gás por m^3 de digestor por dia;
- Não suporta cargas superiores a 3% de ST;
- Início complexo \rightarrow monitoramento.





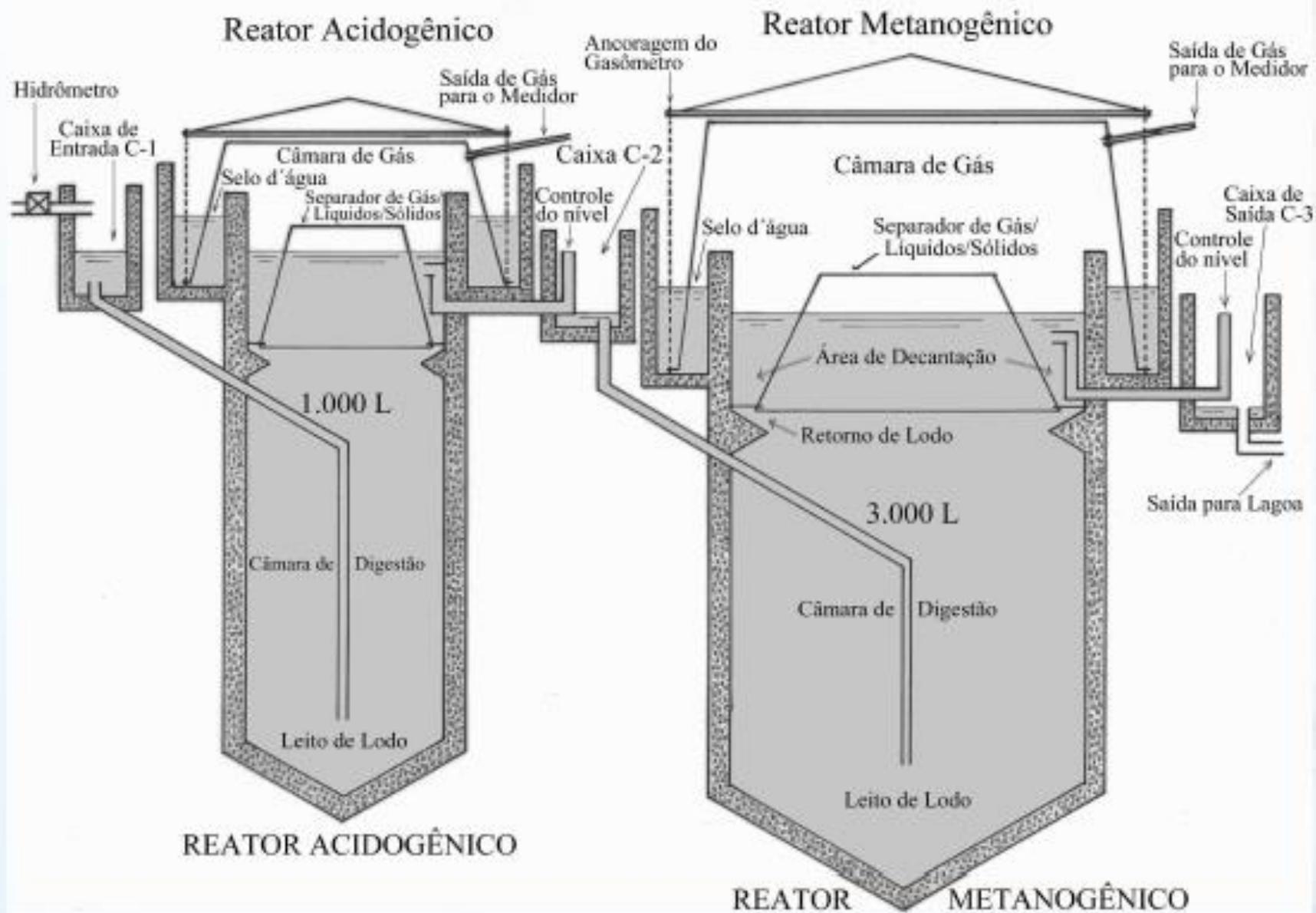


Figura 2: Reator UASB Dupla Fase. Fonte: FEIDEN (2001).

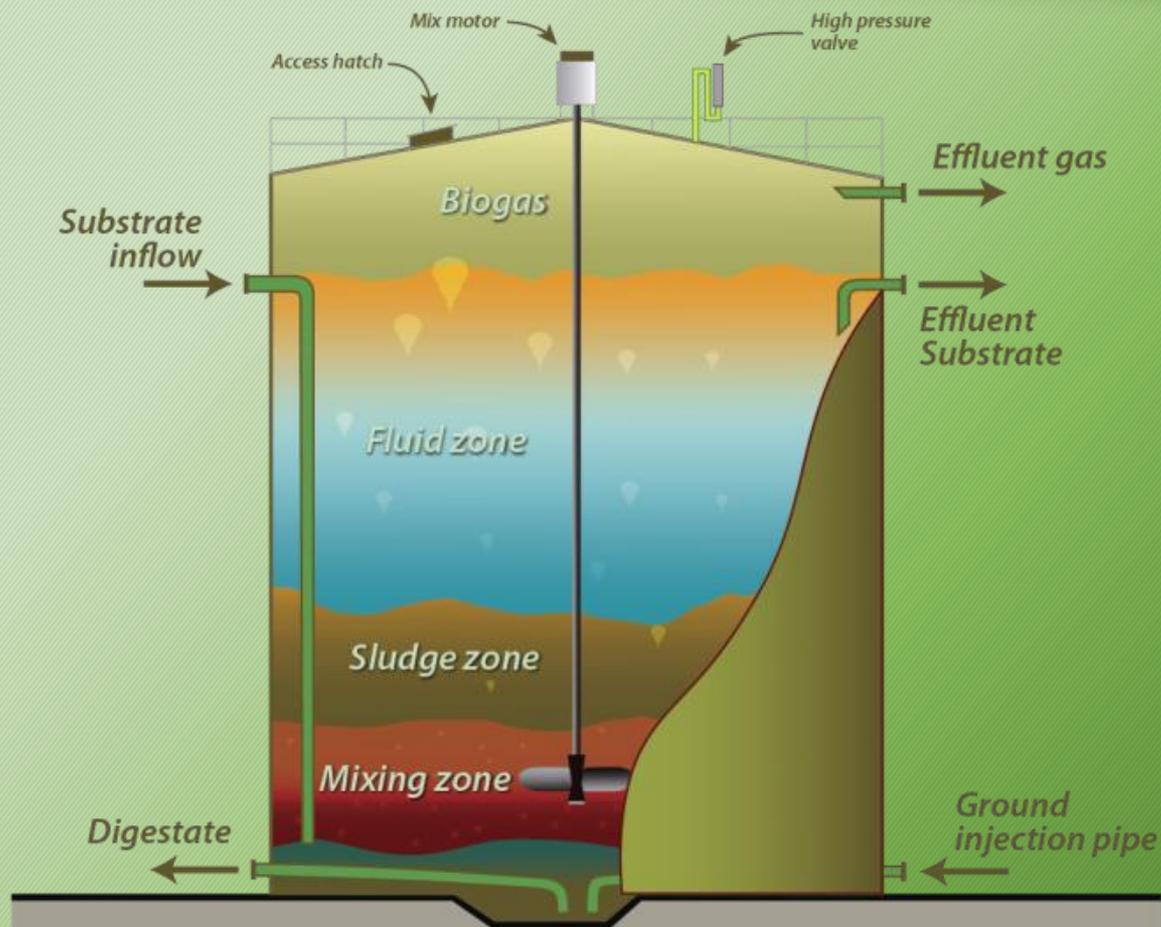
Biodigestor de Mistura Completa



Biodigestor de Mistura Completa



Biodigestor de Mistura Completa



Cenário Atual

Europa



CH₄



América do Sul



Tecnologia Atual



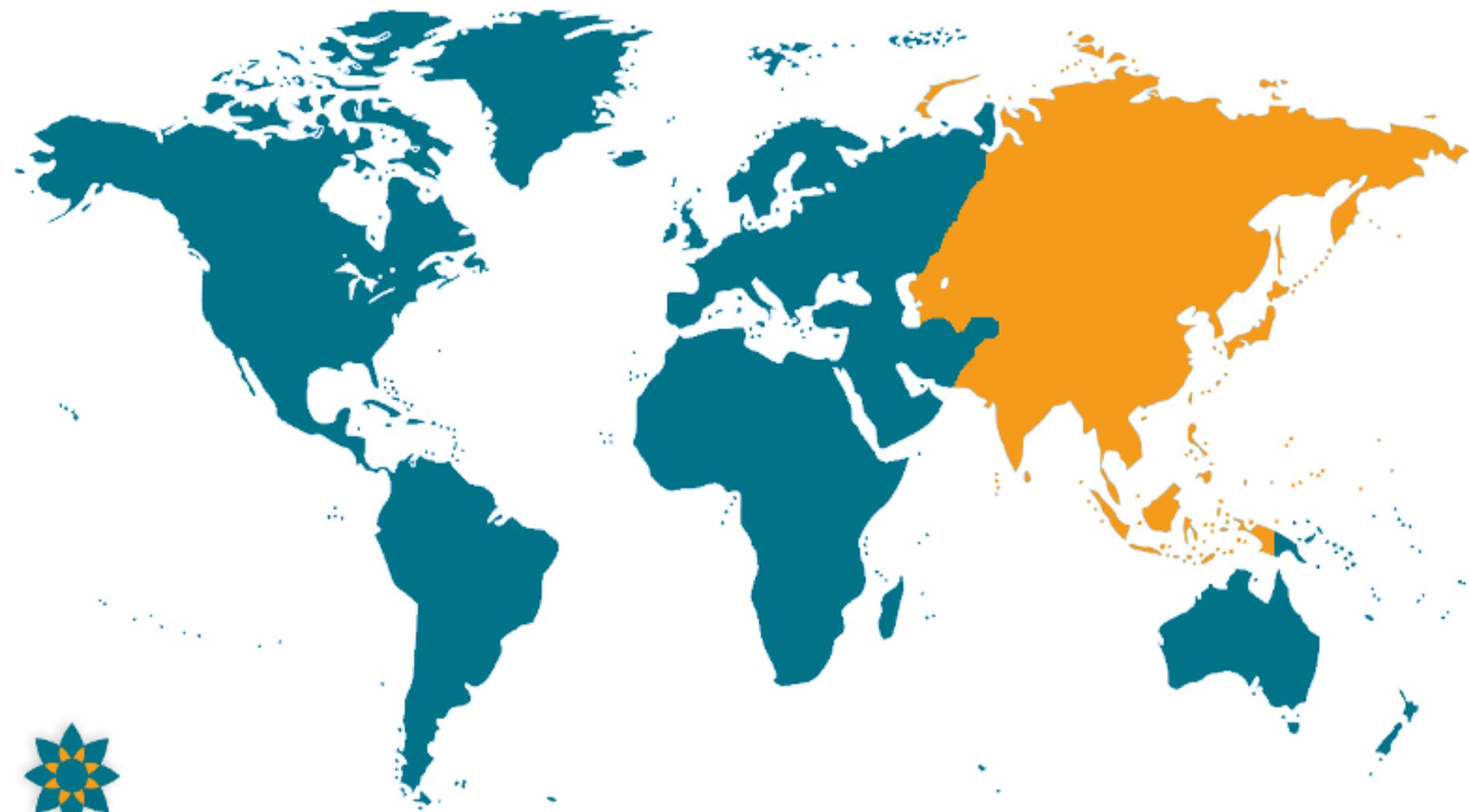
Oriente Médio



Tecnologia Atual



Ásia



Tecnologia Atual



América do Norte

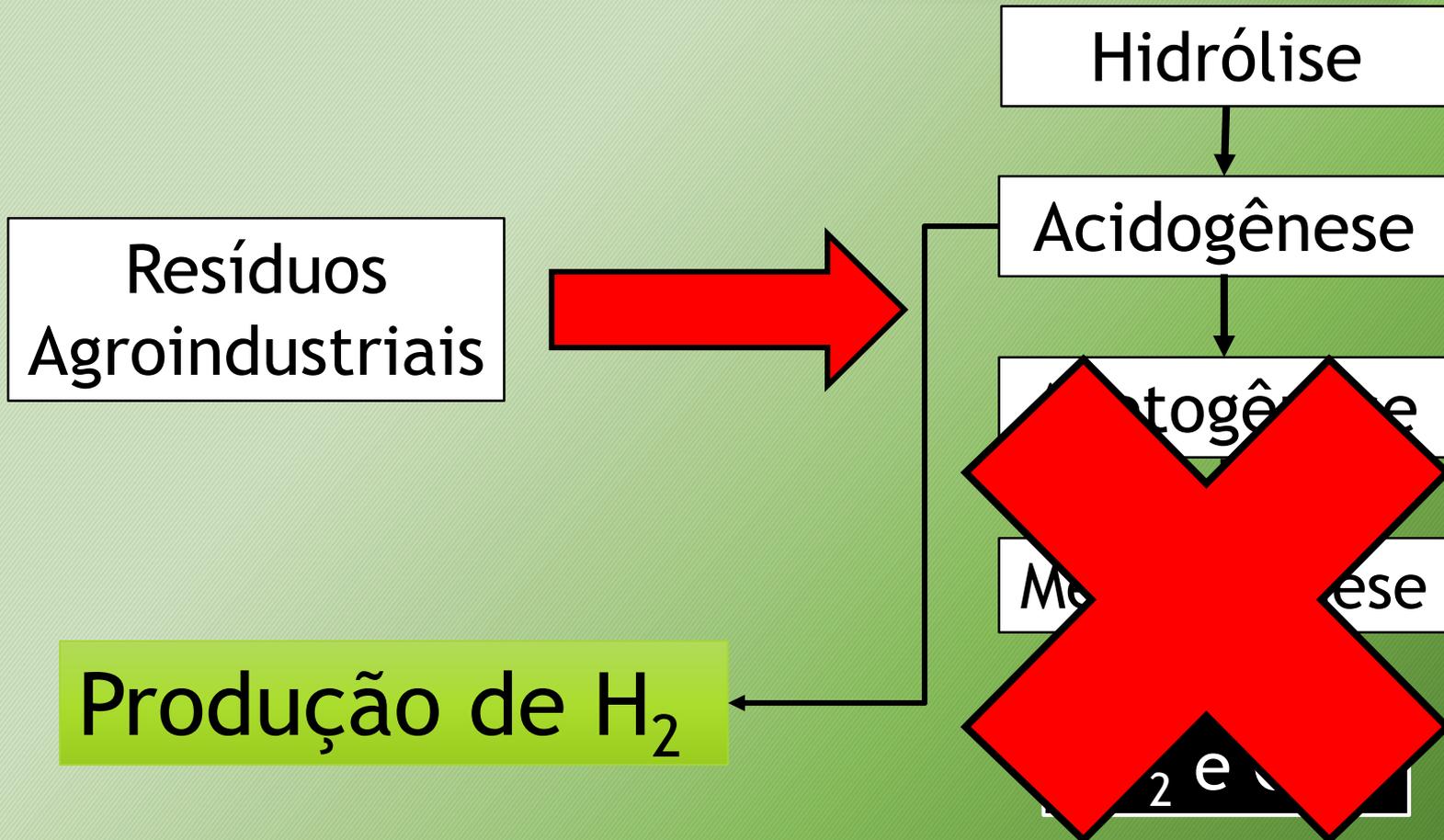


Tecnologia Atual

- Sacramento (Califórnia);



Alternativa



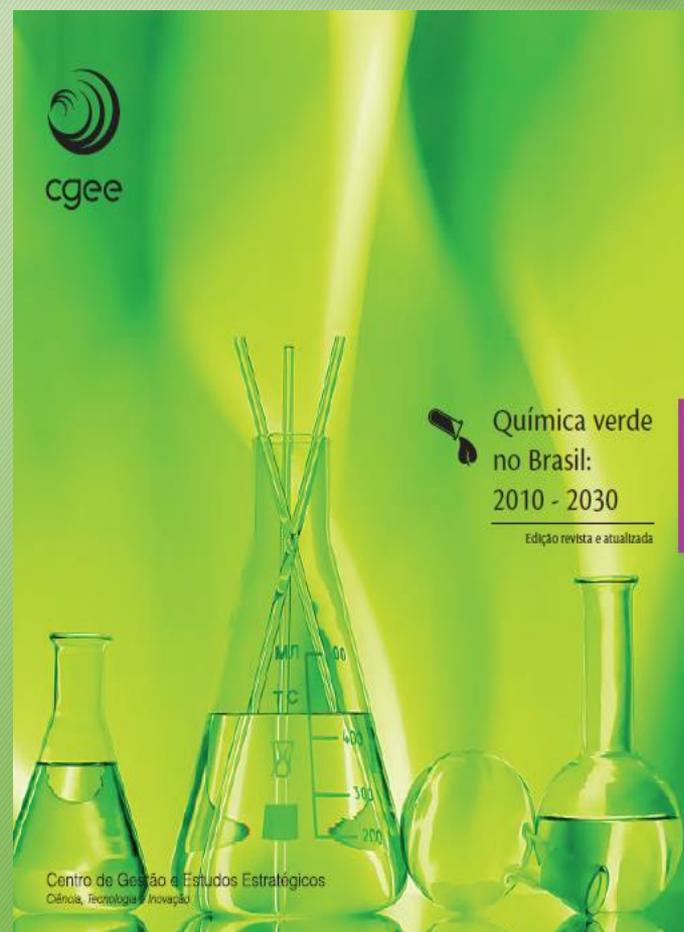
Características

- Amplas faixas de temperatura;
- pH → 4,5 até 6;
- TRH normalmente inferior a 5 dias;
- Baixa remoção de sólidos;
- Elevada produção de biogás;
- Dificuldades para estabilização do processo.



- Reações de degradação em glicose em ácidos orgânicos. Produção de: 1) ácido acético; 2) ácido butílico; 3 e 4) ácido propionico.

Bibliografia indicada



Obrigado pela Atenção!!!

E-mail: pa.cremonez@gmail.com

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernard Shaw)

