

PRODUÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE BIOCHAR COMO ESTRATÉGIA PARA OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANO POR DIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA

Palavras-Chave: Pirólise, Digestão Anaeróbia, Biomassa.

Autores(as):

JOÃO PEDRO DESTRO ALCÂNTARA, FEAGRI - UNICAMP

Prof. Dr. GUSTAVO MOCKAITIS, FEAGRI- UNICAMP

Dr. JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA, FEAGRI - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A biomassa de resíduos é uma fonte alternativa de energia e bioprodutos que frequentemente não têm valor agregado e causam poluição. Na indústria sucroalcooleira, apesar dos avanços, ainda há uma significativa geração de resíduos não recuperados, especialmente a vinhaça, que constitui 80% da massa do caldo usado na produção de etanol e pode gerar de 8 a 20 litros de resíduo por litro de etanol produzido. (PARSAEE; KIANI DEH KIANI; KARIMI, 2019). Considerando esse cenário, a busca por alternativas para converter esses resíduos por rotas termoquímicas e bioquímicas em produtos tornou-se cada vez mais atrativa, impulsionando processos de conversão termoquímicos e bioquímicos. Nesse contexto, a pirólise e a digestão anaeróbia podem coexistir dentro do conceito de biorrefinaria (FENG; LIN, 2017).

A digestão anaeróbia (processo bioquímico) é um processo que envolve reações bioquímicas promovidas por microrganismo na ausência de oxigênio gerando o metano (50–70%) como principal produto, enquanto que a pirólise (processo termoquímico) é um processo que envolve o calor (500-700 °C) e a ausência de agente oxidante, ou suprimento limitado, para promover a geração de gás de pirólise, bio-óleo e biochar (BASU, 2013; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018; LI; CHEN; WU, 2019; ZAMRI et al., 2021). O biochar pode ser modificado para garantir propriedades desejáveis para aplicações específicas. A adição controlada de grupos funcionais de metais alcalinos na superfície do biochar pode garantir características importantes para a manutenção de condições ótimas de pH para micro-organismos metanogênicos.

METODOLOGIA:

O bagaço de cana e a vinhaça foram coletados em uma empresa do setor sucroalcooleiro em Campinas/SP e posteriormente armazenados adequadamente para futuras caracterizações e análises.

Os resíduos foram previamente homogeneizados antes de passarem pelos procedimentos de caracterização. Realizou-se a análise das amostras sólidas, que consistiu na análise imediata (umidade, carbono fixo, cinzas e material volátil) e na caracterização lignocelulósica (teores de celulose, hemicelulose e lignina) utilizando as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) (ASTM, 2023). Na vinhaça, foi realizada a caracterização da demanda química de oxigênio (DQO), teor de sólidos e pH, seguindo metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ALPHA, 2005).

Para a produção do biochar, foi necessária a construção de um reator de pirólise durante as atividades de pesquisa devido à ausência de um reator em escala de bancada. Para isso, foram utilizadas vidrarias, resistências elétricas para elemento de aquecimento e uma Arduino com módulos para controle de temperatura. Para garantir uma atmosfera isenta de oxigênio, foi considerado o uso de um selo hídrico.

Para a etapa de funcionalização, foi utilizado KOH como agente de adição de grupos funcionais básicos às superfícies do biochar. Inicialmente, 10 g de biochar foram adicionados a uma solução de 1 M de KOH por 24 horas. Após esse tempo, o biochar foi removido por filtração e seco por 24 horas em estufa de recirculação de ar. O biochar seco foi levado para o reator de pirólise e pirolisado a 550 °C por 1 hora. O produto final será utilizado para os experimentos de digestão anaeróbia.

Os experimentos para produção de CH₄ estão sendo conduzidos em frascos âmbar de 275 mL, sendo 150 mL correspondentes ao volume útil de líquido e 125 mL ao headspace. Os frascos foram preenchidos com vinhaça, biochar, solução nutriente e inóculo, cujas proporções de inóculo e biochar em porcentagem foram de 90/10 em relação Alimento/Microrganismo, sendo os experimentos realizados em triplicata. Os experimentos são conduzidos a 35 °C e pH entre 6,9-7,2 sob agitação constante (150 rpm). A composição e distribuição da fração gasosa não condensável foi quantificada por meio de cromatografia gasosa GC-2030 Shimadzu (Tóquio, Japão) com detector TCD.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Caracterização

Os resultados da análise imediata da amostra de bagaço de cana-de-açúcar mostraram valores de 88,18%, 18,44% e 1,38% para material volátil, carbono fixo e cinzas, respectivamente. A composição lignocelulósica apresentou uma distribuição de 22,53%, 37,42%, 27,49% e 2,25% de lignina total, celulose, hemicelulose e extrativos. A vinhaça, por sua vez, apresentou uma composição de nutrientes abrangente, com maior concentração de potássio (2984,3 mg/L), cálcio (486,3 mg/L), enxofre (453,3 mg/L) e magnésio (366,0 mg/L), o que corresponde a 96,7% dos macros e micronutrientes presentes na vinhaça. Em relação à distribuição de ácidos, foram observadas concentrações de 5514,0 mg/L, 906,2 mg/L, 5058,9 mg/L, 1369,2 mg/L e 14733,3 mg/L de ácido lático, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico e ácido iso-butírico, respectivamente.

Construção e operação de reator de pirólise

A escolha da vidraria de laboratório como zona reacional de pirólise deveu-se à sua acessibilidade e elevada resistência à temperatura. Testes iniciais, com vidraria aquecida até 600 °C, mostraram que o balão de vidro não apresentava sinais de fusão ou alteração de viscosidade, tornando-o a melhor opção para os experimentos. Posteriormente, foi necessária a construção do forno de pirólise e do sistema de controle. Utilizou-se uma resistência elétrica NiCo (\varnothing 0,912 mm e 0,72 Ω /m) de 18 metros para fornecer 2 kW de potência.

O sistema de controle foi desenvolvido do zero, utilizando um Arduino UNO com módulo MAX6675 e relé de estado sólido. Após testes, o modelo foi expandido para um Arduino MEGA com 4 módulos MAX6675, permitindo maior controle e monitoramento da temperatura na camisa e na saída dos gases. Para controlar a pirólise, dois termopares foram usados: um na parede do forno e outro na região interna. A taxa de aquecimento foi controlada pelos pulsos do Arduino, e o aquecimento foi mantido pelo termopar da zona reacional. Módulos de armazenamento de dados, display LCD, voltímetro e lâmpada sinalizadora foram integrados. A organização dos circuitos foi facilitada por uma caixa de MDF de 3 mm, desenhada no AutoCAD e cortada a laser no “Espaço Plasma” da Universidade Estadual de Campinas. O sistema eletrônico completo é mostrado na Figura

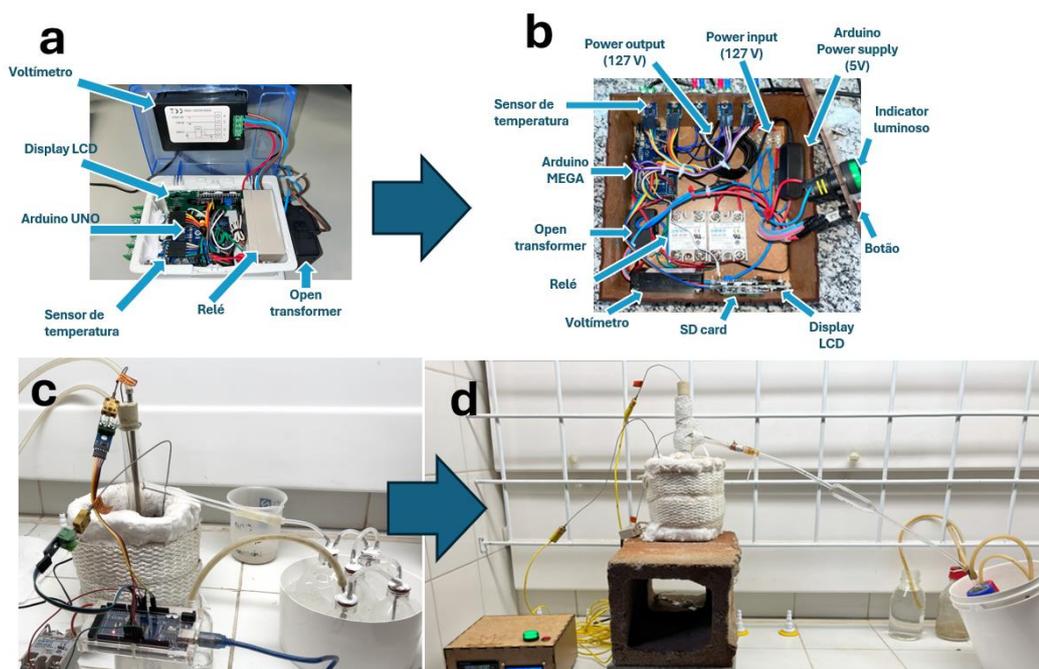


Figura 1 (a) Primeira versão do controlado de temperatura (b) versão final do controlador de temperatura (c) primeira versão do reator de pirólise e (d) versão final do reator de pirólise

A pirólise é normalmente caracterizada como um processo que ocorre em atmosfera inerte. Diversos estudos na literatura utilizam gases inertes como gás de arrasto. Entretanto, em condições reais de produção de biochar e biocombustíveis, um fluxo de gás inerte não é utilizado. Baseado nessas observações, o reator pode operar efetivamente sem a adição de gás de arrasto. Observou-se que o gás de pirólise consegue gerar pressão suficiente para romper o selo hídrico, que era mantido a uma altura de aproximadamente 5 cm de coluna de água. Assim, o fluxo de gás é garantido pela diferença

de pressão gerada pelos gases de pirólise liberados durante a decomposição, e a atmosfera inerte é mantida pelos próprios gases de pirólise, que não reagem com a estrutura sólida, ocorrendo apenas a decomposição térmica se o tempo de residência for elevado. Por outro lado, à medida que a taxa de decomposição reduz a liberação de gases, o fluxo de gás deixa de existir, causando uma maior influência de convecção natural dentro da zona de reação. Isso fez com que o biochar produzido apresentasse mau cheiro, devido à elevada concentração de voláteis adsorvidos após o resfriamento. Esses voláteis não puderam sair da zona de reação por não sofrerem pressão suficiente para promover seu movimento para a saída do reator. Deste modo, o biochar gerado foi inicialmente filtrado com água destilada várias vezes (aprox. 8 vezes) para remoção de voláteis adsorvidos. Em sequência a filtragem de cada biochar, colocando os na estufa 45 °C por no mínimo 24h.

Os perfis de temperatura com o tempo de aquecimento são observados na Figura 2.

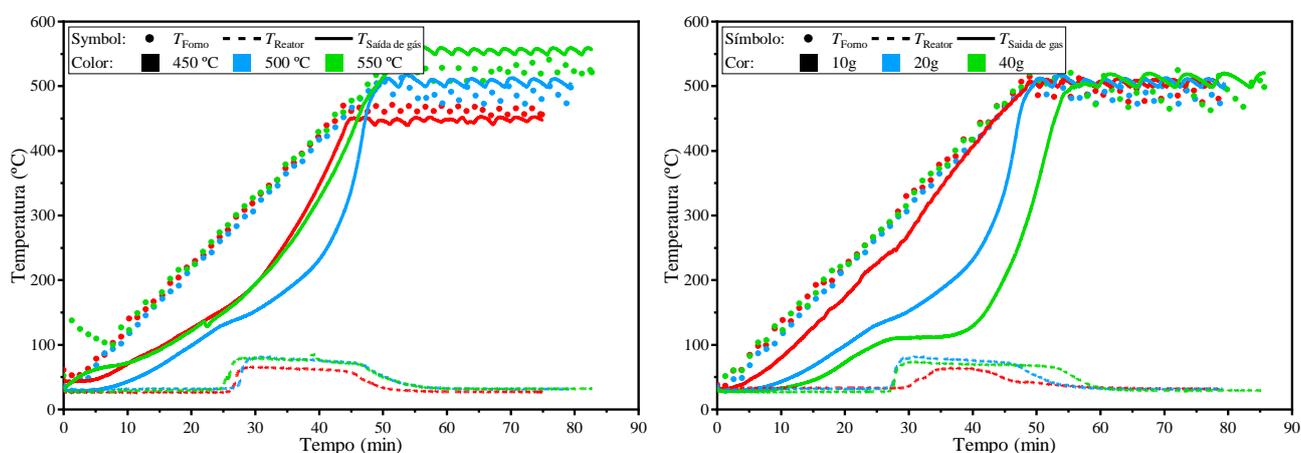


Figura 2 Perfis de temperatura (variando de temperatura e massa) para tres diferentes pontos de coleta de dados do reator, sendo no forno, no reator e na saída de gases

Nota-se na Figura 2 que as temperaturas entre o forno e o centro do reator são diferentes, isto devido aos efeitos de transferência de calor, uma vez que a biomassa apresenta uma condutividade térmica, o que pode ser identificado quando a massa é variada entre 10-40g. Além disso, nota-se que quando o forno atinge uma temperatura de 300 °C, a saída de gás tem uma elevação de temperatura, o que caracteriza o aumento do fluxo de gases liberados pela pirólise do bagaço. Os experimentos de pirólise resultaram em um rendimento de biochar de 25-30 %.

Funcionalização e Produção de Biogás

Antes de iniciar as análises de digestão anaeróbia, realizamos a funcionalização do biochar com uma solução de KOH 1M. Três condições distintas foram estabelecidas para a digestão anaeróbia: uma sem adição de biochar, uma com biochar convencional e uma com biochar funcionalizado. Utilizamos uma relação inoculo/biochar de 90/10 nos experimentos, que estão atualmente em progresso.

Devido ao tempo significativo investido no desenvolvimento e comissionamento do reator de pirólise, além da necessidade de funcionalizar o biochar produzido, o cronograma dos experimentos de digestão anaeróbia teve que ser reajustado. Este ajuste foi essencial para assegurar a integridade e a precisão dos resultados.

Os experimentos estão atualmente em andamento, logo, a análise detalhada e a interpretação completa dos resultados serão apresentadas no relatório final, proporcionando uma visão abrangente do impacto do biochar funcionalizado na digestão anaeróbia.

CONCLUSÕES:

O sistema de pirólise desenvolvido demonstrou ser eficiente para a produção de biochar a partir do bagaço de cana-de-açúcar. A caracterização do bagaço e a operação do reator mostraram que a pirólise pode ser realizada de forma eficaz sem gás de arrasto, com a manutenção adequada da atmosfera inerte pelos próprios gases de pirólise. O biochar produzido foi tratado para remover voláteis e apresentou um rendimento promissor. Embora a funcionalização do biochar e os experimentos de digestão anaeróbia ainda estejam em andamento, os ajustes no cronograma foram necessários para garantir a precisão dos resultados. A análise futura desses experimentos fornecerá uma visão mais completa sobre o impacto do biochar funcionalizado na produção de biogás.

BIBLIOGRAFIA

ALPHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st. ed. ed. Washington DC: [s.n.].

ASTM. **Annual book of ASTM standards**. [s.l: s.n.].

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier, 2013.

FENG, Q.; LIN, Y. Integrated processes of anaerobic digestion and pyrolysis for higher bioenergy recovery from lignocellulosic biomass: A brief review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1272–1287, set. 2017.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134–149, jan. 2018.

LI, Y.; CHEN, Y.; WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. **Applied Energy**, v. 240, p. 120–137, abr. 2019.

PARSAEE, M.; KIANI DEH KIANI, M.; KARIMI, K. A review of biogas production from sugarcane vinasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 117–125, mar. 2019.

ZAMRI, M. F. M. A. et al. A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110637, mar. 2021.