

Obtenção de biohitano usando os subprodutos da biorrefinaria de cana de açúcar através da co-digestão anaeróbia de sistemas em único e duplo estágio

Palavras-Chave: Biogás; Digestão anaeróbia; Bioenergia; Hidrogênio; Metano

Autores(as):

Thais Canever de Souza, FEQ – UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo Mockaitis (orientador), FEAGRI – UNICAMP

Dr. Oscar Fernando Herrera Adarme (co-orientador), FEAGRI – UNICAMP

Dra. Maria Paula Cardeal Volpi (co-orientadora), FEAGRI – UNICAMP

INTRODUÇÃO

Com o crescimento da demanda energética mundial e o aumento das emissões de gases poluentes, é de extrema importância a busca contínua por fontes de energia renovável. Nesse cenário, surge o biohitano, uma mistura gasosa de H_2 e CH_4 com em torno de 10–30% de hidrogênio. Tais compostos possuem alto poder calorífico com valores de 143 kJ/g e 55 kJ/g, respectivamente, o que confere o alto potencial energético da mistura (Abdur et al., 2021).

A vinhaça e a torta de filtro são substratos que apresentam elevado potencial para a geração de metano e hidrogênio, através do processo biológico como a digestão anaeróbia (DA). Atualmente na indústria sucroalcooleira, são obtidos em torno de 12 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol e 30 kg de torta de filtro a cada tonelada de cana de açúcar processada (Volpi, Fuess & Moraes, 2021), que podem ser reaproveitados através de seu potencial energético. Com isso, o objetivo desse projeto de pesquisa foi estudar a produção do biohitano por co-digestão anaeróbia da vinhaça e torta de filtro e a obtenção de um processo cíclico com aproveitamento de resíduos e geração de energia renovável.

O processo de produção do biohitano estudado nessa linha de pesquisa é o de duplo estágio, composto por duas etapas. A primeira etapa se caracteriza pela obtenção do biohidrogênio através da dark-fermentation, que é uma das primeiras fases da DA. Nesta fase, a etapa metanogênica da DA é inibida por pré-tratamento de inóculo e é obtido o hidrogênio em maiores quantidades que o metano. Na segunda etapa é utilizado o digestato da produção de hidrogênio para produzir o metano por DA, porém sem pré-tratar o inóculo. Já o processo de único estágio é aquele no qual é obtido o metano por DA diretamente do substrato. Vale ressaltar que para esse trabalho serão apresentados apenas os resultados de produção de metano, já que os ensaios de potencial de produção de hidrogênio (*dark fermentation*) foram realizados anteriormente pela doutoranda atrelada ao projeto, Michelle Fernandes, e que o digestato utilizado foi obtido a partir destes ensaios

Buscou-se também neste trabalho potencializar a produção de hidrogênio e metano a partir de diferentes pré-tratamentos dos substratos e inóculos utilizados na DA. Em relação ao tratamento do lodo para a produção de hidrogênio, foram testados diferentes pré-tratamentos para avaliar qual teria melhor eficiência. Dentre os pré-tratamentos encontrados na literatura, foram selecionados o térmico e o ácido para os testes em batelada (Rossi et al., 2011). Já no que diz respeito ao tratamento do substrato considerou-se aumentar a degradação da matéria orgânica presente na torta de filtro através de uma hidrólise enzimática ou a partir da prática de silagem.

METODOLOGIA

Substrato e inóculo

Para a realização dos testes em frascos de potencial bioquímico do metano (PBM) e de hidrogênio (PBH) foram utilizados lodo, vinhaça e torta de filtro. O inóculo usado foi o lodo obtido em um reator UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) localizado no abatedouro de aves Ideal em Pereiras-SP, enquanto o substrato era composto por vinhaça e torta de filtro (TF) coletados na usina Ester (Cosmópolis-SP).

Silagem e hidrólise

A silagem foi realizada deixando a torta de filtro em sacos hermeticamente fechados à 35°C, sem entrada ou saída de O₂. Para tornar o ambiente anaeróbico, a torta foi comprimida até que não sobrasse espaço disponível para a circulação de ar. Foram realizados diferentes períodos de silagem (20 dias e 40 dias) para possibilitar a análise da influência do tempo de silagem na produção de hidrogênio e metano.

Já na hidrólise, foi adicionado a quantidade de 10 mg de CETEC 2 por grama de massa seca de torta de filtro na co-digestão de torta de filtro com vinhaça nas proporções: de 94% de sólidos totais (ST) de vinhaça com 6% de ST de torta de filtro. A mistura de torta de filtro vinhaça e enzima teve o pH ajustado para 5 com H₃PO₄. A amostra ficou incubada durante 4 horas em 55°C e depois foi deixada a -20°C até a montagem dos frascos.

Pré-tratamento Ácido e Térmico

Antes da realização dos pré-tratamentos (PTs), o inóculo teve sua temperatura aumentada gradualmente até 55°C durante 7 dias.

No caso do pré-tratamento ácido, uma solução de ácido clorídrico (12 mol/L) é adicionada ao inóculo até que este alcance pH 3. O pH é monitorado durante 5 horas e, quando necessário, corrigido com a solução de HCl. Ao fim desse período, o lodo é armazenado à 55°C por 24 horas e depois o pH é corrigido para o valor de operação dos ensaios (pH 5) com uma solução de hidróxido de sódio (6M).

Já o pré-tratamento térmico consiste em submeter o inóculo a temperatura de 100°C por uma hora. Depois desse período o lodo foi resfriado a temperatura ambiente e armazenado à 55°C para seguir com a montagem dos ensaios em frasco.

Ensaio de potencial bioquímico de metano

Os ensaios de potencial bioquímico de metano (PBM, ou BMP na sigla em inglês) avaliam a capacidade de biodegradação dos substratos através da produção total de metano. Foram realizadas medições constantes de pressão e composição do gás produzido e os frascos foram deixados a 35°C e pH em torno de 7.

A análise do teor de sólidos foi realizada deixando os substratos e inóculo em estufa por 24h a 130°C e depois em mufla por 2h a 550°C. Por diferença de massa, foi determinado os sólidos totais (ST) e os sólidos voláteis (SV) retirados pela mufla. A partir desses valores foram montados os frascos dos ensaios de PBM e PBH considerando 100 mL o volume útil do frasco e a proporção 2:1 de substrato e inóculo. As condições testadas das amostras foram: 94/6: mistura de 94% de sólidos ST de vinhaça e 6% de ST de torta de filtro (in natura); vinhaça: na qual tinha 100% de ST de vinhaça; hidrolisado: que foi a mistura de vinhaça e torta de filtro submetida a hidrólise enzimática na proporção de 94% ST de vinhaça e 6% de ST de torta de filtro; e por fim, as condições das silagens de 20 e 40 dias com proporção 94/6 de vinhaça e torta de filtro silada. Os frascos foram montados em triplicata para cada condição e um frasco denominado “branco” com água substituindo o substrato. Vale ressaltar que para todas essas amostras foram feitas as análises de PBM do digestato e o PBM direto (usando os substratos diretamente). E que para o PBM de digestato ainda foram testadas duas amostras de vinhaça, uma que veio de um PBH com pré-tratamento ácido e outra com pré-tratamento térmico. O mesmo acontece para a amostra 94/6, possuindo 94/6 térmico e 94/6 ácido.

Depois de adicionados o inóculo e o substrato, foi feito o ajuste de pH para faixa de 7–7,5 e injetado N₂ por 2 minutos nos frascos para retirar o O₂ presente e tornar o ambiente anaeróbico. Finalmente, os frascos eram colocados na incubadora shaker nas temperaturas de 35°C. Foram realizadas diariamente medições de pressão a partir do manômetro e das composições do gás com o cromatógrafo gasoso (Shimadzu). Para a obtenção do volume de metano acumulado produzido por cada amostra, foi utilizada a equação 1.

$$V_{\text{acumulado,CNTP}} = [V_{\text{livre}} \cdot \left(\frac{P_{\text{relativa}} - P_{\text{sat,H}_2\text{O}}}{P_{\text{atm}}}\right) \cdot \frac{T_{\text{ambiente}}}{T_{\text{incubadora}}} \cdot X_{\text{normalizado,CH}_4}] + V_{\text{dia anterior}} \quad (1)$$

O V_{livre} corresponde ao volume do frasco não ocupado pelo inóculo e substrato, a P_{relativa} é a pressão do frasco medida no manômetro, a $T_{\text{incubadora}}$ refere-se a temperatura na qual os frascos ficaram submetidos (35°C), $X_{\text{normalizado,CH}_4}$ é a porcentagem de CH₄ obtida no cromatógrafo normalizada em relação às porcentagem dos outros gases e $V_{\text{dia anterior}}$ é o volume de metano produzido no dia anterior à medição.

A partir desses valores são selecionados os 2 testes que mais se assemelham em valores de produção, faz-se sua média subtraída do volume de CH₄ produzido pelo frasco “branco” e assim obtém-se o volume de CH₄ real em NmL. E então, o volume de CH₄ em NmL/g·SV era obtido dividindo o valor de CH₄ real pelo valor de grama por SV, que por sua vez resultava da multiplicação da massa inicial de substrato pelo valor dos SV iniciais. Foram realizados teste de análise de variância (ANOVA) e teste tukey com 95% de confiança com os resultados obtidos.

Análise cinética

A equação sigmoideal dupla de Boltzmann, adaptada, (Equação 2) foi utilizada para modelar a produção volumétrica de metano no tempo (Volpi et al., 2021). As adaptações foram feitas para tentar prever de forma mais apropriada o comportamento da comunidade microbiana durante a DA e a consequente produção de metano.

$$V_{CH_4}^{modelo} = V_{CH_4}^{máx} \cdot \left[\frac{p}{1 + e^{\left(\frac{4 \cdot r_1 \cdot (t_1 - t)}{V_{CH_4}^{máx} \cdot p} \right)}} \right] \quad (2)$$

Onde $V_{CH_4}^{modelo}$ é o volume de metano produzido obtido através do modelo cinético (NmLCH4/gSV), $V_{CH_4}^{máx}$ é volume máximo de produção alcançado no experimento (NmLCH4/gSV), p é a proporção entre valores ordinários de primeira e segunda sigmoideal, t_1 é o tempo no qual a produção alcança a taxa máxima (dias), t é o tempo de experimento (dias) e r_1 é a taxa diária máxima de produção de metano (NmLCH4/gSVd).

Análise energética

Para quantificar a energia potencialmente gerada, em MJ/ton de co-digestão, a partir dos ensaios de PBM e PBH, foi utilizada a equação 3 (Mainardis et al., 2019), que relaciona os valores obtidos do volume de metano em NmL/g·SV, o valor de g·SV da amostra e o poder calorífico (PC) do metano 35,8 MJ/Nm³ (Volpi et al, 2021). O mesmo cálculo foi feito para encontrar a energia gerada a partir do hidrogênio, considerando o poder calorífico do hidrogênio igual a 10,788 MJ/Nm³ (Lukajtis et al, 2018).

$$E_{gerada} = PBM(ou PBH) \cdot gSV \cdot PC \quad (3)$$

A partir dessa energia total gerada, pode-se obter a geração combinada de eletricidade e calor (CHP). O CHP foi calculado considerando uma eficiência padrão da caldeira de 85% (Mainardis et al., 2019), ou seja, o valor de CHP equivale a 85% da E_{gerada} . A energia necessária para a purificação do biogás foi estimada em 10%, baseando-se em valores industriais (Mainardis et al., 2019). E portanto, temos que a energia líquida disponível é de 90% de CHP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados obtidos da produção acumulada de metano ao longo do tempo em um sistema de único estágio das diferentes condições testadas estão representados na Figura 1a. Além disso, o valor final de produção acumulada obtida para cada condição é apresentado na Tabela 1. Percebe-se assim, que a condição que resultou nos melhores resultados de produção foi o hidrolisado, enquanto os piores resultados foram obtidos para a vinhaça pura.

Para os ensaios de sistema em duplo estágio, foram obtidos os resultados de produção acumulada de metano a partir do digestatos dos ensaios de PBH previamente feito por nosso grupo de pesquisa apresentados na Figura 1b. Os valores de produção acumulada finais de metano, para cada condição, são apresentados na Tabela 2. Nesse caso, a melhor condição foi o digestato proveniente do ensaio de vinhaça que teve um inóculo que passou por um pré-tratamento térmico para geração de hidrogênio, enquanto que a pior foi a do digestato de silagem de 40 dias.

Analisando e comparando os gráficos da Figura 1a e 1b, conclui-se que no geral foram obtidos melhores resultados de produção de metano para os ensaios a partir do digestato.

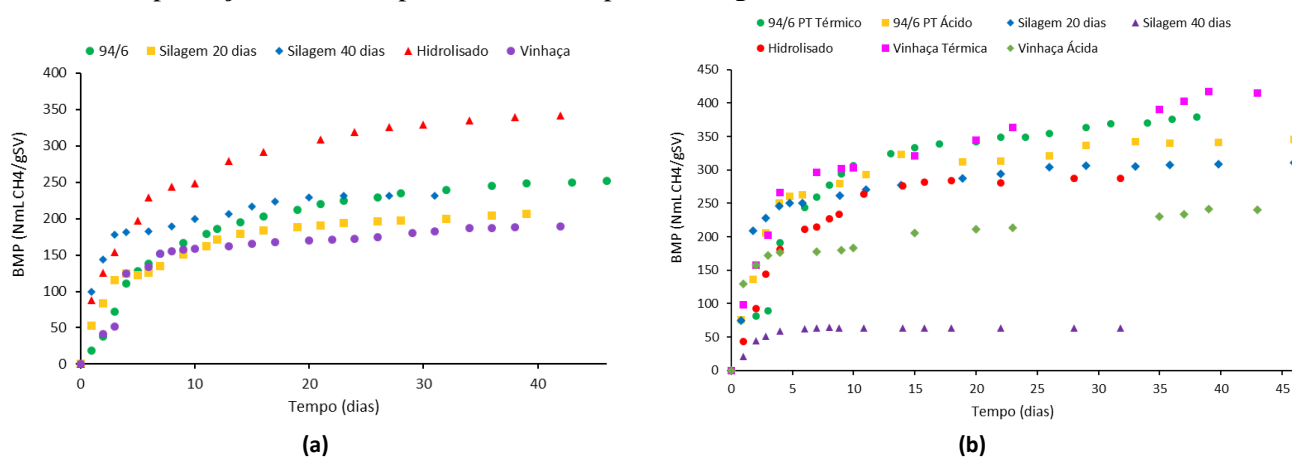


Figura 1: Produção acumulada de metano para diferentes condições (a) em único estágio (b) a partir do digestato (dois estágios).

	94/6	Silagem 20 dias	Silagem 40 dias	Hidrolisado	Vinhaça
PBM experimental (NmLCH ₄ /gSV)	251,93 ^{ac}	206,01 ^{ac}	223,18 ^{ac}	342,39 ^a	189,19 ^{ac}
$V_{CH_4}^{max}$ (NmLCH ₄ /gSV)	235,02	198,67	204,64	328,16	175,30
r1 (NmLCH ₄ /gSVd)	15,20	10,44	38,69	18,43	24,42
t1 (d)	5,7	3,1	0,9	3,8	3,7
R ²	0,853	0,995	0,995	0,996	0,989

Tabela 1: Valores experimentais de PBM em único estágio e parâmetros cinéticos dos ensaios.

	94/6 PT Térmico	94/6 PT Ácido	Silagem 20 dias	Silagem 40 dias	Hidrolisado	Vinhaça PT Térmico	Vinhaça PT Ácido
PBM experimental (NmLCH ₄ /gSV)	379,00 ^{ab}	345,56 ^a	311,22 ^{ac}	64,02 ^c	297,86 ^{ac}	643,54 ^b	240,11 ^{ac}
$V_{CH_4}^{max}$ (NmLCH ₄ /gSV)	355,75	323,27	289,82	63,78	295,41	595,66	238,69
r1 (NmLCH ₄ /gSVd)	34,62	46,21	59,70	19,69	23,80	23,42	8,33
t1 (d)	4,6	2,3	1,4	1,5	3,9	4,5	0,0
R ²	0,994	0,992	0,987	0,999	0,997	0,909	0,991

Tabela 2: Valores experimentais de PBM a partir do digestato da produção de H₂ e parâmetros cinéticos dos ensaios.

A partir da análise cinética realizada utilizando o modelo sigmoidal de Boltzmann adaptado foram obtidos os parâmetros apresentados nas Tabelas 1 e 2, onde a primeira são para os ensaios em único estágio e a segunda são do digestato. O valor de coeficiente de determinação (R²) foi bem próximo de 1 para todos os casos, o que indica que todos se comportaram de acordo com o modelo de Boltzmann e que tal modelo é aplicável de maneira satisfatória para a produção de metano.

Para o caso do PBM em único estágio, percebe-se que a silagem de 40 dias teve o menor tempo de lag (*t*₁), o que indica que as bactérias presentes no inóculo se adaptaram rapidamente ao substrato. A condição 94/6 com torta de filtro *in natura* teve o maior *t*₁, quase seis vezes maior que a de 40 dias, enquanto que a silagem de 20 dias, hidrolisado e vinhaça tiveram um *t*₁ intermediário. Em relação a produção máxima diária (*r*₁) a silagem de 40 dias teve o maior valor, indicando um maior consumo de matéria orgânica e provável menor tempo para alcançar o valor de $V_{CH_4}^{max}$, a 94/6 com TF *in natura*, hidrolisado e vinhaça tiveram valores intermediários e a silagem de 20 dias teve o menor valor dentre as condições testadas.

Já para o PBM do digestato, percebe-se que a silagem de 40 dias teve o menor tempo de lag (*t*₁), o que indica que as bactérias presentes no inóculo se adaptaram rapidamente ao substrato. A condição 94/6 com TF *in natura* teve o maior *t*₁, quase seis vezes maior que a de 40 dias, enquanto que a silagem de 20 dias, hidrolisado e vinhaça tiveram um *t*₁ intermediário. Em relação a produção máxima diária (*r*₁) a vinhaça com pré-tratamento ácido teve o maior valor, enquanto que as condições: 94/6, hidrolisado e vinhaça tiveram valores intermediários e a silagem de 20 dias teve o menor valor dentre as condições testadas.

Pelo teste Tukey, é possível observar que não há diferença significativa de produção de metano entre as condições indicadas com a letra *a* nas Tabelas 1 e 2, com exceção apenas das condições vinhaça pré-tratamento térmico e silagem 40 dias do digestato. Ou seja, apesar da maioria dos resultados de produção de metano do digestato terem sido maiores que em único estágio, no geral eles não diferem estatisticamente.

No caso da vinhaça pré-tratamento térmico, indicada com a letra *b*, observa-se que esta difere significativamente de todas condições, com exceção da 94/6 pré-tratamento térmico. Essa diferença ocorre devido aos valores altos de produção obtidos por essa condição. Além disso, a silagem 40 dias do digestato, indicada com a letra *c*, difere significativamente do 94/6 PT térmico, 94/6 PT ácido, vinhaça PT térmico e hidrolisado em único estágio. Tal diferença é explicada pelo fato da silagem 40 dias do digestato ter apresentado valores de produção muito baixo, diferindo das condições com valores significativamente maiores.

Em relação ao potencial energético dos testes realizados, os valores de energia líquida obtidos para os ensaios de PBM em único estágio e os valores de energia líquida somada dos ensaios de PBH e PBM em duplo estágio são apresentados na Figura 2. Percebe-se que os valores de energia obtidos para 94/6 Térmico, 94/6 Ácido e silagem 20 dias dos testes em duplo estágio foram os mais altos. Além disso, comparando entre as mesmas condições, a energia líquida obtida nos sistemas de duplo estágio no geral foi superior à obtida nos sistemas de único estágio.

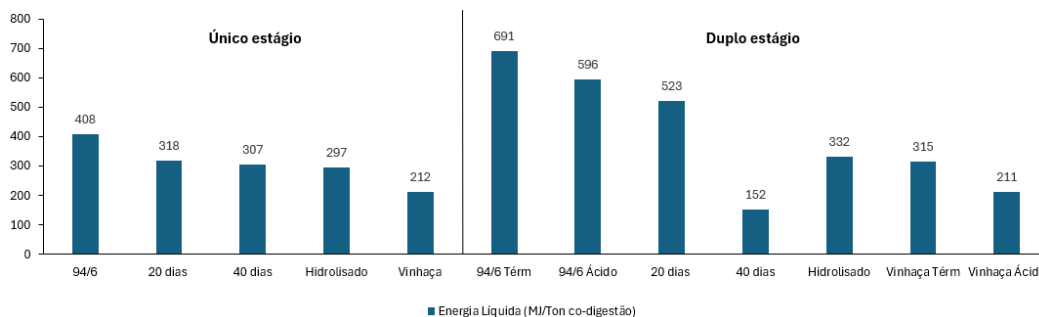


Figura 2: Energia líquida obtida nos processos de único e duplo estágio para diferentes condições.

Ao comparar os resultados energéticos com os de produção de metano em volume, obtido do PBM, observa-se um comportamento inesperado para o hidrolisado em único estágio, já que por ter o maior valor de produção de metano acumulada era esperado que o seu valor energético superasse o das outras condições, o que não ocorre. Além disso, no caso do duplo estágio, era esperado que o valor energético do hidrolisado fosse próximo ao da silagem de 20 dias, assim como era de se esperar que a vinhaça com PT térmico, por ter obtido maior valor de produção acumulada, fosse a condição com maior energia.

Os resultados de energia que não refletem diretamente a produção obtida são decorrentes dos valores baixos de teor de sólidos. Como os ensaios de 94/6 e de silagem possuem torta de filtro sólida, os sólidos obtidos são maiores do que os da vinhaça e hidrolisado (TF é totalmente dissolvida). A medição da energia obtida se relaciona com a massa de substrato, e, portanto, os substratos com maior massa terão produção energética maior.

O objetivo dos ensaios de PBM realizados é de entender o potencial total de produção de metano e não é feita uma análise ao longo do tempo com valores de produção diária e não é possível medir a remoção de matéria orgânica, que seriam parâmetros necessários para obter uma análise energética precisa. Tal análise foi feita apenas para obter uma noção energética do processo e comparar a produção em único e duplo estágio, porém será melhor aprimorada com o escalonamento para reatores em bancada.

CONCLUSÕES:

É possível notar que o processo em duplo estágio resulta na recuperação de maior energia do substrato e maior rendimento quando comparado com o de único estágio. Analisando os resultados deste processo, observa-se que a vinhaça obteve maior volume de metano produzido. Porém, considerando o foco no uso para tratamento de resíduos e que a sua produção não difere de forma significativa em relação a da co-digestão de vinhaça e torta de filtro (94/6), a linha de pesquisa irá seguir os estudos com a mistura dos dois resíduos. Observa-se também que não há necessidade de aplicar a silagem ou hidrólise no substrato, mas que não haveriam perdas de produção caso sejam aplicadas.

Conclui-se, portanto, que os ensaios realizados foram suficientes para analisar a influência de diferentes condições na produção de metano a partir de resíduos da indústria do etanol. Partindo dessas análises outros pesquisadores do projeto farão uso desses resultados para a operação de reatores em bancada e início de uma futura planta piloto do processo. De forma geral, esse trabalho contribui para avanços no uso de biogás dentro das biorrefinarias de cana-de-açúcar a partir do uso de seus resíduos, mostrando como a produção de duas fases melhora o ganho energético, podendo até mesmo ser misturar esses gases e obter o biohitano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Salma Aathika Abdur Rawoof, P. Senthil Kumar, Dai-Viet N. Vo, Thiruselvi Devaraj, Sivanesan Subramanian, **Biohythane as a high potential fuel from anaerobic digestion of organic waste: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021
- [2] Volpi, M. P. C., Fuess, L. T., & Moraes, B. S. **Anaerobic co-digestion of residues in 1G2G sugarcane biorefineries for enhanced electricity and biomethane production**. Bioresource Technology, 2021.
- [3] Daniele Misturini Rossi, Janaína Berne da Costa, Elisângela Aquino de Souza, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Dimitrios Samios, Marco Antônio Záchia Ayub. **Comparison of Different Pretreatment Methods for Hydrogen Production Using Environmental Microbial Consortia on Residual Glycerol from Biodiesel**. International Journal of Hydrogen Energy, 2011.
- [4] Rafał Łukajtis, Iwona Hołowacz, Karolina Kucharska, Marta Glinka, Piotr Rybarczyk, Andrzej Przyjazny, Marian Kamiński. **Hydrogen production from biomass using dark fermentation**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018.
- [5] Matia Mainardis, Simone Flaibani, Fabio Mazzolini, Alessandro Peressotti, Daniele Goi. **Techno-economic analysis of anaerobic digestion implementation in small Italian breweries and evaluation of biochar and granular activated carbon addition effect on methane yield**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019