

LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELA TÉCNICA DE CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL

Saulo R. Tolentino¹; Sérgio B. de Oliveira¹. Christian Gonçalves Alonso². Lucas Clementino²

1. Instituto Federal de Goiás, Rua 75, nº46, Setor Central. CEP: 74005-110, Goiânia, GO, Brasil.

2. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Avenida Esperança s/n, Câmpus Samambaia. CEP: 74690-900. Goiânia – Goiás, Brasil.

Palavras-Chave: Biomassa, lignina, Carbonização Hidrotermal.

Introdução

A biomassa tem origem em resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, industriais e florestais. Quando voltada para fins energéticos abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia. Todas as tecnologias de biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética da cadeia produtiva. Por muitos anos a biomassa foi considerada subproduto em diversos processos industriais, e eram descartadas em estações de tratamento, esgotos ou aterros sanitários. Essa realidade vem mudando a cada ano e com ela a conscientização de que a biomassa é um ativo energético que pode ser reaproveitado, gerando grandes economias nos mais diversos processos industriais. Existem diversos processos que possibilitam a produção de energia através da biomassa que vão desde a queima direta, a produção do biogás através de biodigestores e a conversão termoquímica através de processos como pirólise e gaseificação (Cortez, Lora e Gómez, 2008).

No Brasil, o bagaço e a palha são aproveitados nas próprias usinas para cogeração de energia em processo de queima em caldeiras industriais, mas esse processo enfrenta diversos problemas operacionais e ambientais. Dentre esses problemas podem ser citados: grande instabilidade na queima, aumento no teor de produção de cinzas, tendências de formação de incrustações devido a reação de sulfatação e a deposição dessas substâncias nas superfícies da caldeira e nas casas próximas à usina, além da grande emissão de gases tóxicos provenientes da queima (SUCRE, 2019).

Segundo Cortez, Lora e Gómez (2008), a biomassa com umidade acima de 50% começa a ser mais vantajosa a produção de biogás do que a queima direta. Além disso, a maior parte do carbono presente no bagaço de cana, é verificada na mistura das cinzas o que é ruim para a produção de combustíveis. Também é verificada que o bagaço tem uma umidade pouco acima de 50% por isso, processos termoquímicos são necessários como pré-tratamento (Zhang, Li e Borrion, 2021).

Entre as diversas formas de conversão de biomassa desenvolvidas, a Carbonização Hidrotermal (HTC) oferece uma grande vantagem, pois trabalha com biomassa úmida (entre 70 e 90% de água) e não necessita de uma secagem para que ocorra a conversão (Kruse e Dahmen, 2018). Bergius desenvolveu essa técnica em 1913 e ela vem se popularizando nos últimos anos (Reza et al., 2014). É definido como o tratamento térmico de substâncias orgânicas em meio aquoso em temperaturas entre 150 e 350°C e pressão autogerada,

conferindo a água a capacidade de solubilizar substâncias orgânicas e gerando um produto sólido rico em carbono. Esse processo ganhou grande interesse nos últimos anos, mas esse processo não é algo novo. Na primeira metade do século XX, foram realizados experimentos com HTC de sacarídeos a fim de investigar mecanismos naturais de coalificação. Tempos depois, diversos trabalhos foram realizados utilizando HTC de celulose com o objetivo de produzir combustíveis líquidos ou outros compostos químicos (Sevilla e Fuertes, 2009).

Para Cortez, Lora e Gómez (2008), é necessário utilizar um processo adequado para conversão da lignina, pois seu poder calorífico é bem alto (26 MJ/kg), correspondendo a 40% do calor total da madeira e somente 16-33% da sua massa. A liquefação da lignina é uma técnica economicamente viável. Já os outros polissacarídeos são mais bem convertidos a açúcares e álcoois através de hidrólise e fermentação. Em trabalhos com biomassa, o HTC é utilizado com o objetivo de produzir o *hydrochar*, um sólido estável, hidrofóbico e com grande valor combustível.

O que torna a HTC um processo vantajoso e atrativo para trabalhar com biomassa é a capacidade de utilizar material úmido. Esse processo converte a biomassa úmida em *hydrochar* utilizando água em estado subcrítico (usualmente nas temperaturas entre 180 e 280°C), sendo que os produtos da reação podem ser alterados adicionando ácidos ou bases no processo. Em temperaturas entre 200 e 280°C, a constante dielétrica da água é reduzida tornando a água um solvente de substâncias apolares (Reza et al., 2014).

Como o HTC é uma técnica de conversão termoquímica que utiliza água em estado subcrítico na reação para a conversão de biomassa úmida em um produto sólido rico em carbono de maior valor energético e uma fase líquida rica em compostos orgânicos também utilizados na produção de combustíveis líquidos e bio-óleos. O objetivo desse trabalho é a avaliação da viabilidade da aplicação desses processos térmicos aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar a fim de obter maior aproveitamento energético de seus compostos (lignina, celulose e hemicelulose), avaliando a influência de catalisadores homogêneos nos produtos gerados da carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.

Material e Métodos

As amostras de bagaço foram trituradas com o auxílio de um triturador de resíduos orgânicos e de trituradores de bancada até a obtenção de um pó fino a fim de aumentar a superfície de contato da biomassa e ter melhor aproveitamento nas reações. Após as amostras serem trituradas, foram passadas por peneiramento com o auxílio do agitador de peneiras de laboratório a fim de mensurar a eficiência do peneiramento e separar a parcela com o pó mais fino para ser usada nos trabalhos.

A fim de obter a maior parcela dos componentes da biomassa em solução, foi realizada a liquefação com o método de HTC, realizadas no laboratório de Processos Tecnológicos do Instituto Federal de Goiás. Para isso foi utilizado um reator de bancada (com volume de 400mL) que é aquecido com resistência elétrica através de um controlador Proporcional Integral Derivativo (PID) e medidas as temperaturas externa e interna da autoclave metálica onde ocorre a reação, reator hidrotermal. Foram realizados ensaios de

HTC em três faixas pH e em cada faixa também foram verificadas três temperaturas diferentes. As faixas de pH foram: ácida ($\text{pH} < 2$), alcalina ($\text{pH} > 10$) e natural (sem alteração de pH) e as temperaturas da reação foram de 230, 250 e 280°C. Para garantir um tempo de reação de 120 minutos, foi considerado como o início do processo, a estabilização da temperatura na parte interna do reator. Concluído o tempo de reação e o resfriamento até a temperatura ambiente, a fase líquida foi avaliada em termos dos parâmetros físico-químicos a fim de estabelecer a melhor condição em que se obteve maior concentração de matéria orgânica em solução. As amostras líquidas foram reservadas em frascos apropriados e identificadas para posteriormente serem realizadas as análises físico-químicas.

Para isso foram preparadas soluções de 5g de biomassa cominuída com diâmetros menores que 0,60 mm e completada com água deionizada até 150g. Para as amostras com pH diferente de neutro, foram utilizadas soluções ácidas de HCl 1 mol.L⁻¹ e alcalinas de NaOH 1 mol.L⁻¹ para ajuste do pH antes de se completar o peso para 150g da amostra em suspensão. Para mensurar a melhor condição de liquefação, as amostras foram filtradas a fim de tirar todos os sólidos suspensos remanescentes, e analisado o filtrado. Foram utilizadas as metodologias de análise de pH (da solução final), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST) e de Carbono Orgânico Total (TOC).

As fases líquidas foram extraídas utilizando Acetado de Etila e analisadas em Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massa para uma avaliação qualitativa dos compostos formados em cada reação de carbonização.

Resultados e Discussão

Após as etapas de cominuição das amostras no triturador de resíduos orgânicos e os trituradores de bancada, foram pesados 200,0 g de biomassa para a avaliação da eficiência dessas etapas e definição do tamanho máximo de partículas para serem posteriormente levadas ao reator HTC. Em função do diâmetro de cada malha, são apresentados os valores das massas retidas e os percentuais retidos e acumulados na Tabela 1.

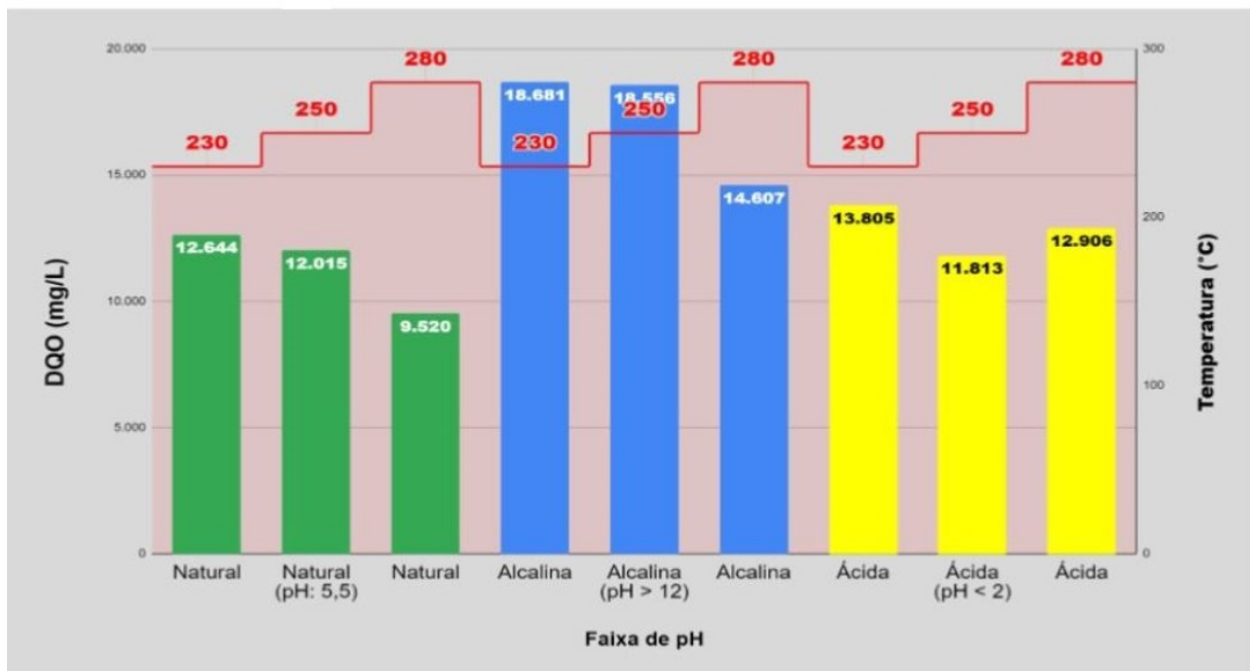
Tabela 1 – Caracterização dos sólidos após a cominuição da bioamssa

Diâmetro da Peneira (mm)	Dados das Amostras		
	Massa retida (g)	% Retida	% Acumulada
2,00	36,70	18,4	100,0
1,00	7,63	3,8	81,7
0,84	4,46	2,2	77,8
0,60	20,75	10,4	75,6
0,42	28,43	14,2	65,2
Coletor	102,03	51,0	51,0
Total	200,00		

Avaliando os valores da Tabela 1, foi definida como tamanho ideal as partículas com diâmetro abaixo de 0,60 mm. Dessa forma, 65,2% do peso triturado será destinado ao HTC e o restante retornará ao processo de cominuição.

No gráfico da Figura 2, estão os resultados das análises de DQO realizadas na fase líquida da HTC da biomassa nas diferentes temperaturas (230, 250 e 280°C) e diferentes faixas de pH (natural, alcalino e ácido), onde pode ser verificado que, a fase líquida em meio alcalino tem maior DQO em relação aos outros meios. Isso ocorre devido ao pH alcalino proporcionar uma hidrólise alcalina mais efetiva compostos orgânicos oxidáveis da celulose/hemicelulose na fase líquida, principalmente nas temperaturas de 230 e 250°C que geraram uma DQO de 18.681 e 18.556 mg.L⁻¹ respectivamente.

Figura 02 – Demanda Química de Oxigênio da fase líquida da HTC da biomassa



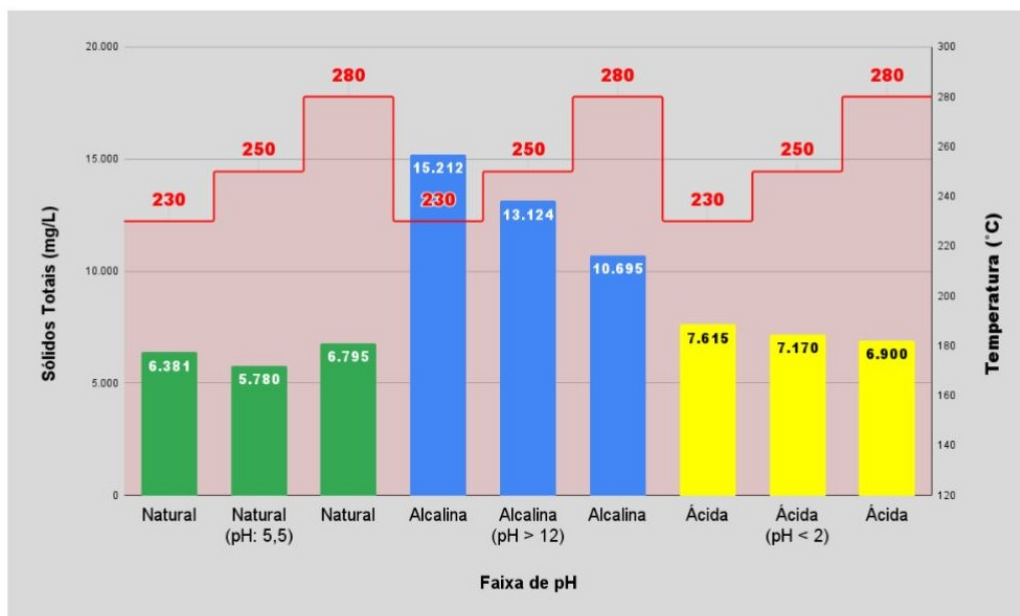
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser verificado que na presença dos dois catalisadores (meio alcalino e meio ácido) há uma tendência de diminuição de material orgânico na fase líquida, podendo ser motivado pelo favorecimento das reações pirolíticas, promovendo uma maior formação de gases e hidrochar. Comparando os resultados da HTC da biomassa sem catalisador com as outras, verifica-se que há pouca diferença com o HCl como catalisador, mas uma grande diferença com o NaOH. Isso demonstra o que o NaOH atua diretamente na quebra das cadeias poliméricas compostos presentes na biomassa. Segundo Reza *et al.* (2014), a celulose e hemicelulose são solubilizadas em temperaturas entre 230 e 260°C e a lignina a partir de 280°C, é perceptível que as reações em presença de NaOH conseguem quebrar esses

polímeros e solubilizar maiores quantidades de compostos orgânicos, o que gera uma fase líquida mais concentrada.

Isso também é reforçado nas análises de sólidos dissolvidos totais (SDT), conforme pode ser verificado na Figura 03. De forma similar à DQO, devido a presença de maior quantidade de compostos orgânicos na fase líquida, obtém-se valores maiores nas temperaturas de 230 e 250°C que geraram SDT de 15.212 e 13.124 mg.L⁻¹, respectivamente.

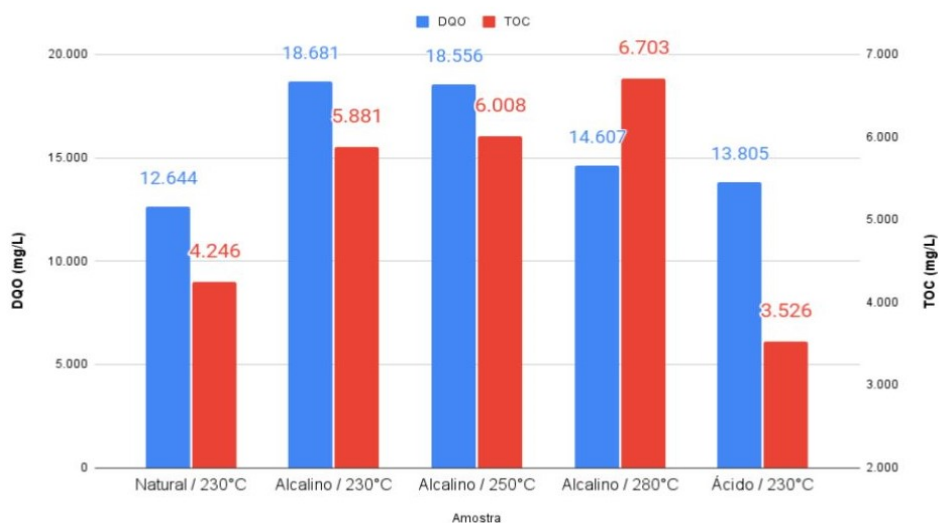
Figura 03 – Sólidos Dissolvidos da fase líquida da HTC da biomassa



Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foram realizadas análises de TOC das amostras, conforme o gráfico da Figura 04. Foram realizadas as três temperaturas, com melhor condição observada a partir do ensaio de DQO (faixa alcalina) e das temperaturas mais baixas das outras duas faixas de pH (natural e ácida). Nesse gráfico pode ser verificado que o TOC acompanha os outros parâmetros, demonstrando concentrações maiores no meio alcalino e menores temperaturas.

Figura 04 – DQO e TOC da fase líquida da HTC da biomassa



Fonte: Elaborado pelo autor.

Reza *et al.* (2014) explica em seu trabalho que a degradação das cadeias poliméricas, que ocorre a partir de 260°C na HTC, também pode liberar compostos inorgânicos da estrutura sólida na fase líquida, que permaneciam estáveis à temperaturas entre 200 e 260°C, o que justifica que a DQO atinge valores maiores que 18.000 mg.L⁻¹ e TOC menores que 7.000 mg.L⁻¹. Ainda assim, maiores concentrações de material orgânico foram obtidas em meio alcalino, sugerindo que o NaOH participa ativamente na solubilização dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na biomassa.

Os resultados obtidos no GC-MS foram agrupados de acordo com as principais funções químicas e somadas as áreas do cromatograma (em porcentagem) de forma que possa ser verificado a tendência de diminuição ou aumento da formação de determinado grupo químico conforme o catalisador ou a temperatura são alterados. Os resultados podem ser verificados na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise qualitativa dos compostos resultantes do HTC da biomassa

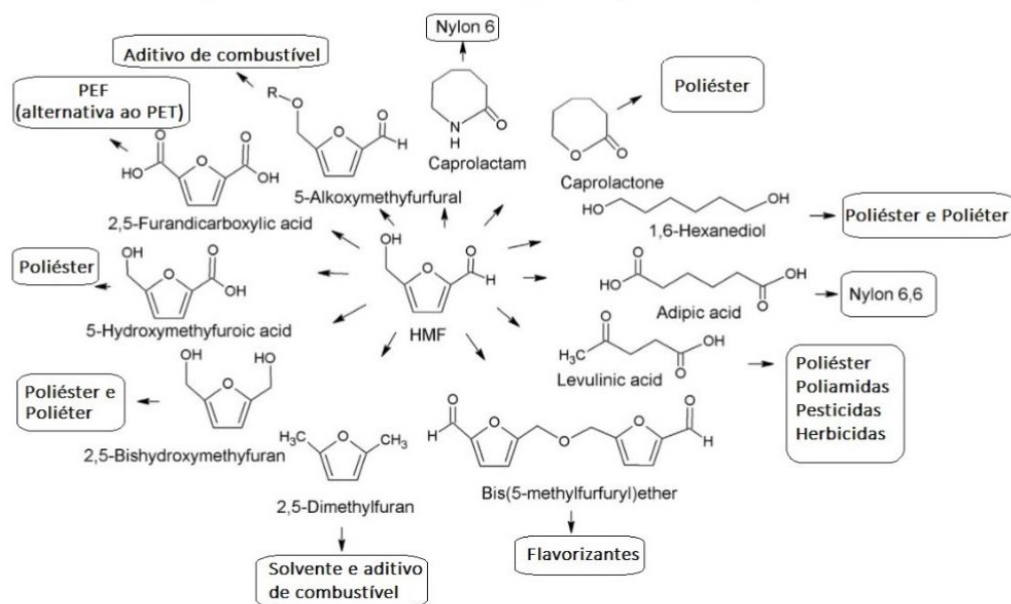
Função química	Área do cromatograma (%)								
	Sem catalisador			Catalisador: NaOH			Catalisador: HCl		
	230°C	250°C	280°C	230°C	250°C	280°C	230°C	250°C	280°C
Furfural e derivados	54,37	7,69	2,09	8,86	0,00	0,91	1,62	5,21	4,02
Fenólicos e derivados	38,4	68,51	58,68	72,73	67,19	63,98	26,87	57,29	50,89
Cicloexanos	0,00	3,59	7,12	0,00	1,00	2,06	2,84	10,39	8,04
Ciclopentanos	6,63	15,3	24,26	8,58	27,1	28,48	7,10	12,95	24,23
Cadeia aberta	0,60	2,78	1,55	6,30	2,66	0,55	61,62	12,74	8,64
Outros compostos	0,00	2,11	6,28	3,53	2,04	4,04	0,00	2,01	4,55

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os compostos furfurais são intermediários tóxicos, formados a partir da desidratação e da descarboxilação de monômeros. Esses compostos posteriormente sofrem polimerização, aromatização e condensação, sendo seu produto líquido chamado *bio-crude*. Esses compostos são observados predominantemente nas temperaturas mais baixas da reação sem catalisador, mas com a tendência de diminuição com o aumento da temperatura. Com esse aumento da temperatura é observado um aumento da formação de derivados fenólicos e o aumento da formação de ciclopentanos. Esse fenômeno pode ser justificado pela diminuição das reações de desidratação e hidrólise e o aumento das reações de degradação, formando fenóis, cresóis, catecóis e outros ácidos orgânicos como o ácido levulínico.

O furfural e seus derivados são observados em grandes quantidades no meio sem catalisador e em temperaturas mais baixas (230°C), o que indica a degradação de celulose e hemicelulose em temperaturas subcríticas. Segundo Reza *et al.* (2014) são compostos que abrem grandes oportunidades para digestão anaeróbica para a produção de biogás. O furfural é obtida através da degradação de pentoses e o Hidroximetilfurfural (HMF) através da degradação das hexoses (Kruse e Dahmen, 2018). Furfural é um potencial substituto de formaldeído em resinas e o HMF um grande precursor de uma ampla gama de bases químicas, como a produção de poliésteres e nylon, conforme Figura 05.

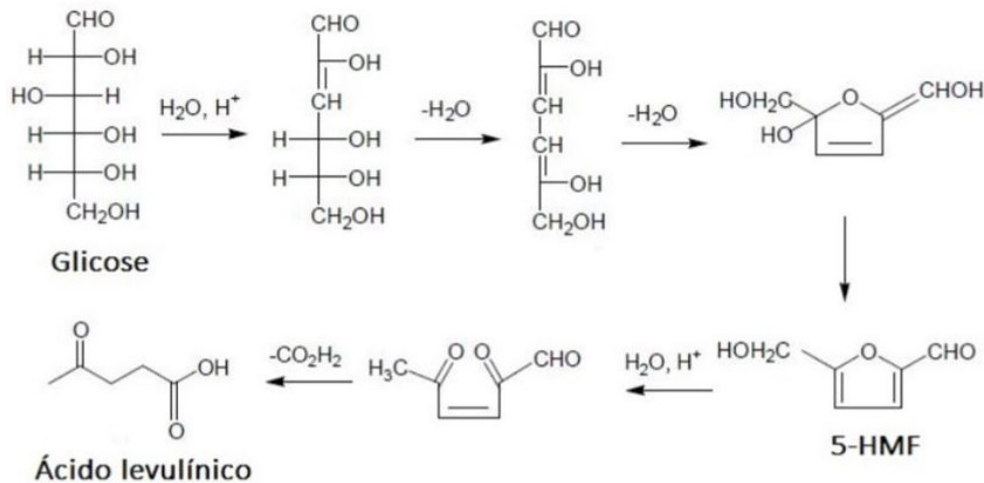
Figura 05 – HMF como base química para outros produtos



Fonte: Adaptado de Kruse e Dahmen (2018).

Compostos de cadeias abertas também são observados nos três tipos de reações com uma quantidade mais relevante em meio ácido e em 230°C. Grande parte desses compostos são os intermediários decorrentes do processo da degradação da celulose. Em meio ácido a celulose é degradada liberando unidades de glicose que sofrem desidratação catalisada pelo meio ácido, formando 5-HMF. Por sua vez, o 5-HMF é degradado formando o ácido levulínico. Devido as condições de temperaturas e pH favorável às reações de hidrólise, foi detectada uma grande % área de compostos de cadeia aberta em 230°C no meio ácido, conforme um possível mecanismo para a formação do ácido levulínico a partir da celulose, adaptado na Figura 06.

Figura 06 – Mecanismo de conversão de hexose em ácido levulínico



Fonte: Adaptado de Bevilaqua (2010).

Reza *et al.* (2014) também explica que a lignina presente na biomassa se hidrolisa em temperaturas mais altas do HTC (acima de 260°C) liberando fenóis e derivados fenólicos na fase líquida, esse fenômeno é observado na reação de HTC sem o catalisador, onde há uma tendência de aumento da % área de compostos fenólicos à medida em que a temperatura aumenta. Já nas reações em meio alcalino é observado que em temperaturas mais baixas há um favorecimento da quebra da lignina, justificada pela formação de compostos fenólicos e seus derivados, ao passo que, aumentando-se a temperatura há a diminuição destes e o favorecimento da formação de ciclopentanos, indicando a oxidação e quebra dos anéis aromáticos. Isso demonstra que o NaOH age como catalisador seletivo, reduzindo significativamente a temperatura necessária para a quebra da lignina, além de aumentar a concentração de compostos em solução se comparado às temperaturas mais altas do meio sem catalisador.

Segundo Bobleter (1994), os catalisadores alcalinos, servem como reagentes hidrolíticos na desintegração da macromolécula de lignina, além de neutralizar os ácidos orgânicos e formando compostos fenólicos durante esse processo. Devido a alta solubilidade desses compostos em meio alcalino é que foi obtida uma alta DQO se comparada a dos outros meios utilizados nas reações de HTC. O meio alcalino também preserva as paredes internas do reator, aumentando a vida útil do mesmo.

Conclusões

A partir dos resultados avaliados, verifica-se que é possível a liquefação do bagaço de cana-de-açúcar, através do método de carbonização hidrotermal. O poder calorífico do *hydrochar* juntamente com uma fase líquida rica em compostos orgânicos de grande valor, podem ser uma alternativa viável em comparação à queima direta dessa biomassa. Devido suas características, a fase líquida também pode ser utilizada em um processo de gaseificação utilizando água supercrítica, onde compostos orgânicos complexos podem ser completamente hidrolisados gerando gases combustíveis como gás metano, hidrogênio e gás de síntese.

A liquefação com HTC com objetivo de se obter produtos de maior valor a partir da biomassa pode ser um processo de grande interesse do meio industrial. O conceito de biorrefinaria vem crescendo consideravelmente e a produção de novos compostos químicos através da biomassa, se forem aplicados de forma a selecionar o composto de interesse, é um método com grande potencial no seguimento da indústria química, sendo o benefício comparado à produção de energia e combustíveis. Compostos como o ácido levulínico, o 2,5-HMF, e derivados fenólicos como o catecol, podem ser de grande valor na indústria química, pois além de grande versatilidade são potenciais substitutos de vários produtos à base de petróleo.

Existem outras oportunidades de estudo a fim de melhorar a taxa de liquefação das biomassas no processo de HTC, como a avaliação de catalisadores heterogêneos ou outros tipos de catalisadores homogêneos, a agitação durante a carbonização hidrotermal a fim de promover uma maior eficiência das reações de hidrólise, avaliação de reatores de fluxo contínuo etc. Outro ponto seria a avaliação do poder calorífico do *hydrochar* produzido com diferentes tipos de catalisadores durante a carbonização hidrotermal do bagaço da cana-de-açúcar, já que foi observado diferença entre as composições das fases líquidas com os catalisadores diferentes.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Processos Tecnológicos do Instituto Federal de Goiás, ao Laboratório GOH2 e ao Laboratório de Esgotos da SANEAGO por todo apoio em relação com os ensaios realizados.

Referências

BEVILAQUA, Daiane Balconi. Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz. 2010. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/10465>. Acesso em: 31 jan 2024.

BHASKAR, Thallada; SERA, Akira; MUTO, Akinori; SAKATA, Yusaku. Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K₂CO₃ and cellulose/lignin ratio. 2008. Disponível em: https://www.academia.edu/15448040/Hydrothermal_upgrading_of_wood_biomass_Influence_of_the_addition_of_K2CO3_and_cellulose_lignin_ratio?email_work_card=view-paper. Acesso em: 28 fev 2024.

BOBLETER, Ortwin. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. 1994. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0079670094900337>. Acesso em: 02 fev 2024.



CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GOMEZ, Ed. gardo Olivares. Biomassa para Energia. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

DU, et al. Fang-Li. A comparative study for the organic byproducts from hydrothermal carbonizations of sugarcane bagasse and its bio-refined components cellulose and lignin. Plos One Journal, 2018. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0197188>. Acesso em: 12 jan 2024.

KRUSE, Andrea; DAHMEN, Nicolaus. Hydrothermal biomass conversion: quo vadis? 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.035>. Acesso em: 19 nov 2023.

REZA, M. Toufiq; ANDERT, Janet; HERKLOTZ, Benjamin; BUSCH, Daniela; PIELERT, Judith; LYNAM, Joan; MUMME, Jan. Review article: Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. Applied Bioenergy, v. 1, 02 2014.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. ELSEVIER, 2009.

SUCRE. Efeitos da Queima da Palha em Caldeiras Workshop de Processamento e Queima de Palha. 2019. Disponível em: <https://lnbr.cnpem.br/sucres/diseminacao/downloads/>. Acesso em: 05 nov 2022.

ZHANG, Junting; LI, Guangming; BORRION, Aiduan. Life cycle assessment of electricity generation from sugarcane bagasse hydrochar produced by microwave assisted hydrothermal carbonization. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125980>. Acesso em: 12 nov 2023.