

CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Renata Mognon Versa (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (Orientadora), e-mail: angelicabarros.deq@gmail.com.
Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Tecnológicas
Maringá, PR.

30603064 - Engenharia Química - Carvão

Palavras-chave: Carbonização hidrotérmica, bagaço de cana-de-açúcar, hidrocarvão.

Resumo:

Este trabalho teve o objetivo de realizar a hidrocarbonização do bagaço de cana-de-açúcar avaliando o tempo e temperatura necessários para a formação do hidrocarvão. Os ensaios foram realizados com a razão biomassa/água de 25g.L⁻¹ utilizando dois diferentes tamanhos de bagaço nas temperaturas de 200, 220 e 240°C durante 12 a 72 horas. Pela análise visual em conjunto com a análise FTIR-ATR determinou-se que o hidrocarvão formado em menor tempo foi o de bagaço fino (48h) na temperatura de 220°C, resultado confirmado pela análise elementar, que indicou um teor de carbono de 70,94%. A caracterização textural classificou o produto como mesoporoso e sua área específica foi de 13,29m².g⁻¹. Concluiu-se que a condição ótima para a hidrocarbonização do bagaço de cana-de-açúcar é de 220°C durante 48h.

Introdução

Atualmente, existem muitos problemas associados à exploração de combustíveis fósseis, fazendo com que alternativas mais sustentáveis surjam. A biomassa recebe grande destaque por ser uma fonte renovável, além de reduzir o impacto ambiental dos resíduos orgânicos e a emissão líquida de dióxido de carbono é zero. Uma das biomassas mais disponíveis no Brasil é o bagaço de cana-de-açúcar, o principal resíduo agrícola brasileiro atualmente devido à expansão na produção de álcool.

Nos últimos anos, a carbonização hidrotérmica (CHT) ou hidrocarbonização teve um crescente interesse no campo da ciência dos materiais. Ela consiste em uma técnica para tratar biomassa úmida reagindo-a em água subcrítica a 180–260 °C, para produzir um produto altamente carbonáceo chamado de hidrocarvão (POERSCHMANN et al., 2015). Suas vantagens são várias, sendo as principais a baixa temperatura de síntese e ser uma tecnologia verde, devido ao uso somente de água no processo. Essa técnica pode ser aplicada em nível mundial a partir de uma grande variedade de fontes de biomassa. Neste contexto, o excedente do bagaço de cana-de-açúcar das usinas sucroalcooleiras pode ser utilizado como fonte de biomassa para a hidrocarbonização. Assim sendo, neste trabalho pretende-se avaliar as melhores condições de obtenção de carvão a partir desta biomassa.

Materiais e métodos

O bagaço de cana-de-açúcar foi cedido pela usina Santa Terezinha de Tapejara/PR. O material foi seco e peneirado, sendo separado em dois

tamanhos de partículas distintas, o bagaço “fino” (menor que 20 mesh) e “médio” (entre 10 e 20 mesh), e então armazenado em potes de polietileno escuros em armário.

Para os testes de hidrocarbonização foram utilizados quatro reatores de teflon revestidos com aço inox. Os testes de CHT dos bagaços fino e médio foram realizados simultaneamente, utilizando razão biomassa/água de 25 g.L^{-1} , sendo 0,5 g de bagaço para 20 mL de água deionizada. Os reatores foram fechados e postos na mufla programada para temperatura de 180, 200 e 220 °C, com rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e tempo de 12, 24, 36, 48, 60 e 72 horas. Ao término do processo, os reatores esfriaram a temperatura ambiente. O material foi filtrado utilizando papel filtro quantitativo de faixa azul e um sistema de filtração a vácuo, descartando a solução aquosa. Os produtos foram secos em estufa a 105 °C por 4 h e, então, foram pesados.

A caracterização dos hidrocarvões iniciou pela análise visual, que consistiu em colocá-los sobre uma folha sulfite branca e fazer uma comparação óptica. Então realizou-se a espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) e a análise elementar e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização textural foi realizada utilizando o equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, expondo a amostra a uma corrente de N_2 e realizando-se as medições de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K.

Resultados e Discussão

A aparência visual dos hidrocarvões obtidos dos dois tamanhos de bagaço indica que ambos apresentam o mesmo comportamento, sugerindo que o tamanho da partícula de partida não interfere no tempo necessário para a CHT. A coloração negra do carvão, que indica formação do produto, foi obtida mais rapidamente para a temperatura de 220 °C. Nesse caso, notou-se que os hidrocarvões de ambos os precursores apresentaram fibras inteiras, principalmente nos tempos de 12, 24 e 36 horas, ou seja, possivelmente não houve tempo suficiente para atingir a carbonização por completo. As amostras obtidas a 180 e 200 °C foram descartadas.

A Figura 1 apresenta a análise de FTIR dos hidrocarvões obtidos nos tempos de hidrocarbonização de 12, 24, 36, 48, 60 e 72 horas para os bagaços fino (a) e médio (b) a 220 °C.

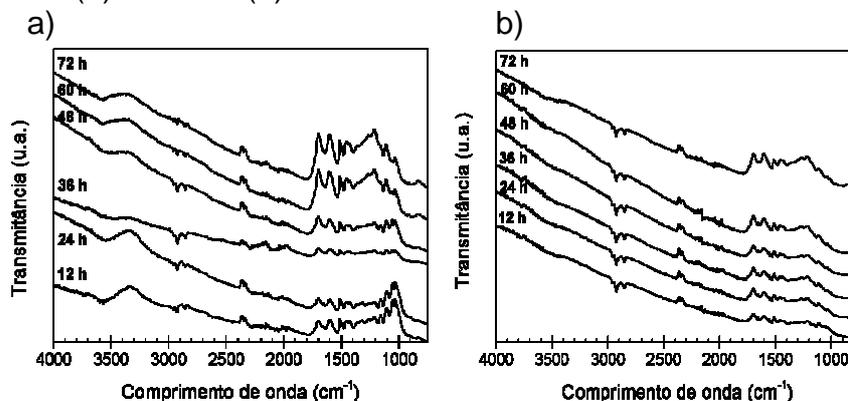


Figura 1 - FTIR dos hidrocarvões obtidos de bagaços fino (a) e médio (b) a 220 °C nos tempos de 12, 24, 36, 48, 60 e 72 h.

Tomando como referência a banda localizada em 1600 cm⁻¹, atribuída às vibrações C=C da estrutura do anel aromático, pode-se observar que para o bagaço fino (Figura 1, a) as bandas 1000 e 1500 cm⁻¹, atribuídas à lignina, diminuíram de intensidade com o tempo de CHT. Com 48 horas a banda em 1600 cm⁻¹ torna-se maior que a banda em 1500 cm⁻¹. Já para o bagaço médio a quebra da lignina é menos nítida (Figura 1, b) e sua banda torna-se menor do que a banda de C=C apenas com 60 horas de CHT. Foi determinado, então, que o hidrocarvão de bagaço fino foi obtido em menor tempo (48 h). Em seguida, as amostras do bagaço fino e dos hidrocarvões de 12, 24, 36 e 48 horas de hidrocarbonização desse material obtidos a 220 °C foram caracterizados enquanto a análise elementar (Tabela 1).

Tabela 1 - Análise elementar.

Tempo de CHT (h)	% C	% O	% Outros
0	46,52	52,93	0,55
12	61,39	38,03	0,58
24	56,89	42,81	0,3
36	60,18	39,72	0,1
48	70,94	28,42	0,64

A quantidade de carbono e de oxigênio no bagaço de cana-de-açúcar (Tabela 1) são próximos ao descrito pela literatura (CHEN; YE; SHEEN, 2012). Pode-se observar o aumento da porcentagem de carbono e liberação de oxigênio com o aumento do tempo de hidrocarbonização, indicando a formação do carvão. A CHT de 48 horas foi o que apresentou maior quantidade de carbono (70,94%) (Tabela 1), valor este muito superior ao obtido por Chen (2012) (aproximadamente 45,5%) e muito próximo do obtido por Fang *et. al* (2015) (69,15%). Dessa forma, pode-se concluir que esse é o tempo necessário para a hidrocarbonização do bagaço fino. Foi realizada a análise textural desse hidrocarvão. A isoterma de adsorção/dessorção pode ser vista na Figura 2 e a Figura 3 contém a distribuição de poros do mesmo.

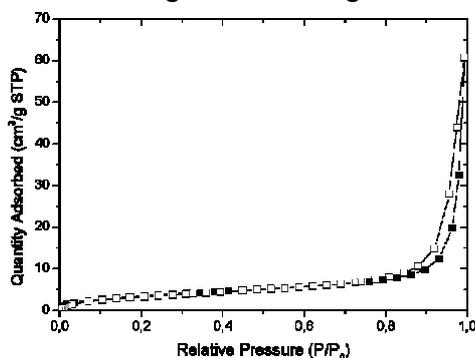


Figura 2 - Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção do N₂ do hidrocarvão de 48 horas.

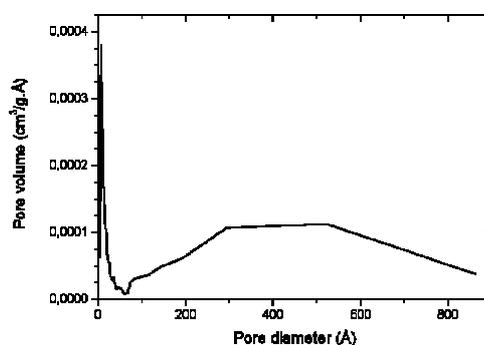


Figura 3 - Distribuição de tamanho de poros do hidrocarvão de 48 horas.

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do hidrocarvão (Figura 2) é do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. A distribuição de poros do hidrocarvão (Figura 3) mostra que há poros entre 4 e 20 Å, com máximo em 7 Å, porém, a maioria dos poros possui diâmetro acima de 20 Å, o que caracteriza o hidrocarvão como mesoporoso, com pequena contribuição de microporos e macroporos. A área específica da amostra de hidrocarvão calculada pelo método BET é de $13,29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Conclusões

Foi concluído que, para uma temperatura fixa, tempos maiores proporcionam maior hidrocarbonização. Visualmente, observou-se a presença de fibras inteiras do bagaço até o tempo de 36 horas de CHT, indício de que a estrutura do bagaço não teria sido quebrada. Também notou-se que o hidrocarvão foi formado mais rapidamente a 220 °C. As análises de FTIR-ATR comprovaram que para o bagaço médio é necessário 60 horas de CHT e para bagaço fino 48 horas para a temperatura de 220 °C e razão biomassa/água de $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, resultado confirmado pela análise elementar. Apesar disso, a análise textural do hidrocarvão mostrou que este material não é apropriado para aplicação como adsorvente, a menos que ele seja ativado, fato este que justifica futuros trabalhos.

Agradecimentos

Ao programa CNPq/PIBIC pelo financiamento do projeto de pesquisa e concessão da bolsa de Iniciação Científica. À professora Maria Angélica Barros pela orientação e oportunidade de crescimento. Aos membros do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica pelo apoio durante a execução do projeto, em especial à Helida Fagnani, Regiane Ferreira e Natascia Freitas pelos aprendizados e trabalho em conjunto.

Referências

CHEN, W-H.; YE, S-C.; SHEEN, H-K.; **Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating**. Bioresource Technology, v. 118, p. 195-203, 2012.

FANG, J.; GAO, B.; CHEN, J.; ZIMMERMAN, A. **Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts**. Chemical Engineering Journal, v. 267, p. 253-259, 2015.

POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; WOSZIDLO, S.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F. -D. **Hydrothermal carbonization of poly (vinyl chloride)**. Chemosphere, v. 119, p. 682–689, 2015.