



# III-561 - CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ E LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS VIA PIRÓLISE: SEM/EDS E TERMOGRAVIMETRIA

# Ronei de Almeida<sup>(1)</sup>

Engenheiro Químico e Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Professor Adjunto da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FEN/ UERJ).

### Marcelo Mendes Vianna

Engenheiro Ambiental e Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Adjunto do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (DPI/ EQ/ UFRJ).

### **Bianca Ramalho Quintaes**

Doutora em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Biologista da Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro – COMLURB.

#### Daniele Maia Bila

Engenheira Química e Doutora em Engenharia Química (COPPE/ UFRJ). Professora Associada da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FEN/ UERJ).

# Juacyara Carbonelli Campos

Engenheira Química e Doutora em Engenharia Química (COPPE/ UFRJ). Professora Titular do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (DPI/ EQ/ UFRJ).

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – RJ – CEP: 20950-000 – Brasil – (21) 2334-0311 – e-mail: ronei.almeida@eng.uerj.br

# **RESUMO**

A presente pesquisa investiga e compara a pirólise lenta de borras de café utilizando hidróxido de potássio (KOH) (na proporção de 1:1) e resíduo de lixiviado concentrado (RLC) (na proporção de 1:1) como cosubstratos pirolíticos. Nossa hipótese é que o alto teor de metais alcalinos e alcalino-terrosos no RLC possa aumentar o rendimento e/ou melhorar a qualidade do material à base de carbono produzido na pirólise. Essa estratégia pode ser uma alternativa sustentável para valorização de biomassas diversas e resíduos da cadeia de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Em resumo, a entalpia de combustão do material copirolisado com RLC foi estimada em 22 MJ kg<sup>-1</sup>, valor 22% superior à entalpia energética das SCG e do carvão ativado com KOH utilizado para comparação. Estudo futuros visando a avaliação da aplicação dos materiais obtidos a partir da pirólise, tais como, adsorção de poluentes, purificação de água e gases, fabricação de eletrodos, entre outras, são necessários.

PALAVRAS-CHAVE: Borra de café, Chorume, Aterro Sanitário, Biocarvão

# **INTRODUÇÃO**

Devido a necessidade de proteção da qualidade ambiental dos ecossistemas, as estações de tratamento de lixiviado de aterro sanitário adotam processos de separação por membranas (PSM), como nanofiltração e osmose inversa, para remover macro e micro contaminantes, complementando ou substituindo os métodos convencionais de tratamento. Todavia, a destinação final do concentrado de membrana – rejeito formado pela parcela de contaminantes retidos pelo PSM – é um aspecto crítico no tratamento do lixiviado e um desafio para a administração dos aterros. No geral, as correntes de concentrado são correntes salinas com elevada concentração de compostos orgânicos e baixa biodegradabilidade (condutividade = 79,4-98,0 mS cm<sup>-1</sup>,





demanda bioquímica de oxigênio [DQO] = 7900-49.521 mg L<sup>-1</sup>, DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,40) (de Almeida et al., 2023).

Os resíduos de borra de café são resíduos agroindustriais gerados no processamento e consumo de café solúvel – a segunda maior *commodity* depois do petróleo. Esses resíduos são geralmente depositados em aterro, queimados a céu aberto com outros resíduos da indústria ou misturados com ração animal. A pegada de carbono e os encargos ambientais associados às práticas de gerenciamento existentes desafiam a sustentabilidade (Johnson et al., 2022). Nesse contexto, as estratégias de extração de materiais e de sequestro de carbono desempenham um papel central considerando o cenário global de esgotamento dos recursos naturais. O processo de pirólise surge como uma solução de tratamento para a valorização de diferentes tipos de resíduos, como lodo de esgoto, resíduos agrícolas e agroindustriais e resíduos industriais e municipais (Mussatto et al., 2011).

A pirólise é definida como um processo termoquímico de decomposição de substratos orgânicos em atmosfera inerte e temperatura superior a 400°C. Os produtos da conversão térmica do substrato orgânico são: material carbonáceo estável (biocarvão), gases condensáveis e não condensáveis (Tripathi et al., 2016). O biocarvão possui aplicações diversas, tais como, material adsorvente, insumo energético, condicionante de solos, entre outros (Seo et al., 2022).

A literatura aponta que compostos inorgânicos (*e.g.*, KOH, NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.) desempenham papel catalítico no processo de conversão térmica da biomassa, aumentando a recuperação de biocarvão, porosidade e melhorando as propriedades térmicas do material a base de carbono (Safar et al., 2019; Wang et al., 2022). Nesse sentido, considerando a salinidade presente no concentrado de membrana de lixiviado, a pirólise do concentrado juntamente com a borra de café apresenta-se como uma solução potencial para valorização desses resíduos sólidos.

O presente estudo tem como objetivo a caracterização físico-química e térmica do carvão obtido a partir da pirólise dinâmica (a 45°C/min) e estática (a 600°C por 1 hora) de resíduos de borra de café e lixiviado de aterro.

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **ETAPAS DO ESTUDO**

O presente estudo foi elaborado em três etapas, a saber: 1) Preparo de amostras sintéticas de lixiviado concentrado (Grossule et al. 2022) e sua evaporação a 105°C por 24 horas para obtenção do resíduo de lixiviado concentrado (RLC). O RLC apresentou teor de umidade de 2% (m/m) e relação sólidos voláteis/sólidos totais (SV/ST) igual a 51%; 2). Pirólise da borra de café, pirólise da borra de café com resíduo lixiviado (1:1) e pirólise com KOH (1:1) (composto catalítico de referência) e; 3) caracterização morfológica, físico-química e térmica dos carvões obtidos.

# TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

A pirólise foi realizada em um pirolisador de bancada (1 atm., ±20°C). As condições de operação foram: pirólise dinâmica a 45°C/min, pirólise estática 600°C, tempo de residência de 1 hora e fluxo de gás nitrogênio de 100 mL/min. As condições operacionais foram definidas a partir de informações da literatura, visando a maximização da produção de biocarvão (Pellera et al., 2021).

# CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

Foram determinados o teor de umidade, sólidos voláteis (SV), teor de cinzas e carbono fixo (CF). O teor de umidade foi determinado aquecendo mil miligramas (1000 mg) da amostra a 105±5°C por 1 h em estufa; SV foi determinada aquecendo o resíduo a 950°C por 6 min. O teor de cinzas foi obtido aquecendo as amostras em forno a 750°C por 6 horas. O CF foi estimado por diferença seguindo o método ASTM D1762 – 84/2021 (ASTM 2021).

A Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM/EDS) foi realizada utilizando o instrumento FEI-QUANTA200 (Milão, Itália). As análises térmicas foram realizadas





utilizando o equipamento TA Instruments, modelo SDTQ600. Brevemente, cinco miligramas (5 mg) de amostra foram dispostos sobre recipiente de alumina. Os parâmetros de análise utilizados foram: rampa de aquecimento de 20°C/min de 20°C até 1000°C e vazão de 100 mL/min de ar.

### **RESULTADOS**

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar a morfologia e tamanho dos poros dos materiais preparados (i.e., KOH-carvão e RLC-carvão) (Figura 1). Os espectros de da espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram utilizados para determinar a composição da biomassa e dos carvões obtidos via pirólise (Figura 2).

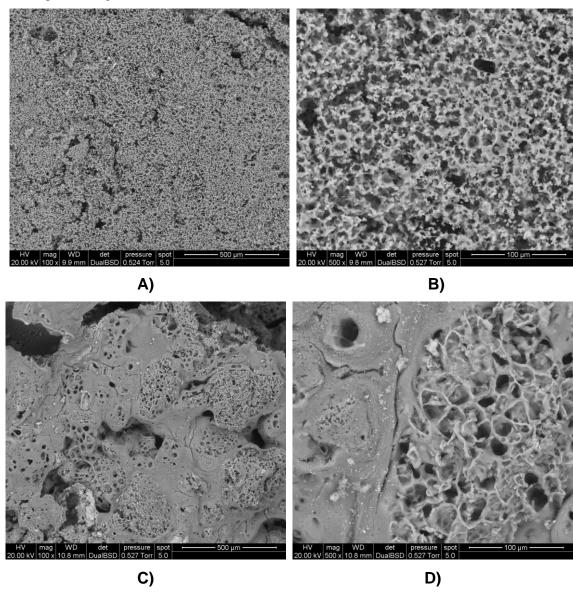


Figura 1: Images de MEV dos carvões obtidos via pirólise. A) KOH-carvão (100x). B) KOH-carvão (500x). C) RLC-carvão (100x). B) RLC-carvão (500x). KOH = hidróxido de potássio. RLC = resíduo do lixiviado concentrado.

A caracterização física e térmica dos biocarvões é apresentada na Tabela 1.





Tabela 1. Caracterização física e térmica da biomassa e dos biocarvões. CF = carbono fixo. KOH = hidróxido de potássio. RLC = resíduo do lixiviado concentrado. SV = sólidos voláteis.

	Borra de café	RLC	Biocarvão	KOH- biocarvão	RLC-biocarvão
Recuperação (%)	-	-	23,9	21,2	18,6
Umidade (%m/m)	3,78	2,00	9,2	5,8	23,3
SV (%m/m)	94,91	51,0	58,4	47,9	44,4
Cinzas (% m/m)	1,26	-	5,8	1,3	7,0
CF (%m/m)	1,25	-	33,0	25,6	20,4
$\Delta H (MJ/kg)$	11,55	1,39	18,11	-	22,05

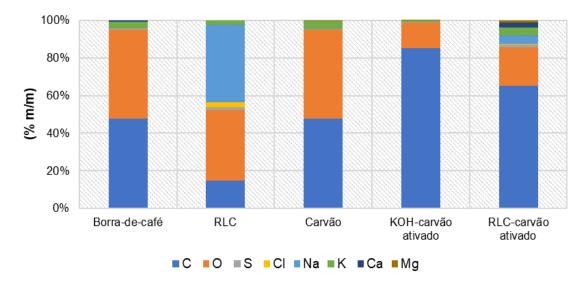


Figura 2: Composição química da biomassa e carvões obtidos na pirólise. KOH = Hidróxido de potássio. RLC = Resíduo do lixiviado concentrado.

# **DISCUSSÃO**

Após a pirólise lenta, a biomassa sofre uma transformação notável, manifestando uma tonalidade mais escura. O carvão obtido a partir da borra de café apresentou aspecto mais denso que a borra de café. O carvão ativado com KOH possui um grande número de microporos sob sua superfície. No carvão ativado com o resíduo do lixiviado concentrado (RLC) foram observados poros com maiores dimensões e dispersos, além de microestruturas descontínuas impregnadas com elementos inorgânicos.

A borra de café é predominantemente composta por matéria orgânica volátil (94,91% SV m/m), umidade (3,78% m/m), cinzas (1,26% m/m) e carbono fixo (1,25% m/m). O teor de SV foi significativamente reduzida para 44-47% em massa para ambos os carvões ativados, produzindo materiais com alto teor de carbono fixo (20–33% m/m). O alto teor de carbono fixo, intimamente relacionado ao teor de carbono estável, representa uma característica benéfica que mostra maior estabilidade contra a oxidação ambiental e a degradação térmica (Yek et al., 2021). Contudo, o alto teor de cinzas do carvão ativado por RLC indica não adequabilidade para





aplicações como co-queima ou uso como combustível de caldeira, podendo acarretar incrustações e corrosão em combustores (Huang et al., 2019).

O biocarvão obtido da pirólise com borra de café apresentou 46% de carbono (%m/m) e ambos os carvões ativados foram altamente ricos em carbono (>60% m/m). A composição elementar final da amostra de carvão ativado com RLC foi (%m/m): carbono (C) de 63,97%, oxigênio (O) de 20,16%, enxofre (S) de 1,43%, cloreto (Cl) de 0,47%, sódio de 4,32%, potássio (K) de 4,14%, cálcio (Ca) de 2,87% e magnésio (Mg) de 1%.

A energia gerada pela combustão da fração orgânica da borra de café e do resíduo do lixiviado foi estimada em 2,23 e 1,39 MJ/kg, respectivamente. O percentual de água livre no material de carbono preparado a partir da borra de café foi de 9,18% e sua entalpia de combustão foi estimada em 18,11 MJ/kg. O material produzido da copirólise apresentou maior poder calorífico (22,05 MJ/kg). Segundo a literatura, o efeito catalítico da presença de metais alcalinos como sódio e potássio na pirólise de biomassa lignocelulósica altera a reatividade das moléculas na superfície do carvão e desloca o processo de decomposição do material para temperaturas mais baixas. O efeito catalítico dos metais também diminuiu a estabilidade térmica dos compostos orgânicos presentes no material produzido no processo pirolítico, o que gera uma combustão em duas etapas bem definidas e que se finalizam em menor temperatura (Chen et al., 2008; Safar et al., 2019; Wang et al., 2022).

# **CONCLUSÕES**

O presente estudo destaca o potencial da borra de café como uma fonte alternativa para a produção de biocarvão, oferecendo materiais com propriedades físicas e térmicas distintas, que podem ser exploradas em diferentes aplicações industriais e ambientais. A transformação da biomassa em biocarvão evidenciou mudanças estruturais, resultando em material mais denso e escurecido. A análise dos carvões indicou variações na porosidade e composição química, influenciando suas propriedades físicas e térmicas. O carvão ativado com KOH exibiu alta porosidade microporosa, enquanto aquele preparado com resíduo de lixiviado concentrado apresentou poros dispersos e microestruturas com elementos inorgânicos, indicando aplicações específicas para cada tipo. O aumento do teor de carbono fixo nos materiais derivados da borra de café confere maior estabilidade térmica. Porém, o elevado teor de cinzas em um dos carvões limita certas aplicações. Estudo futuros visando a avaliação da aplicação dos materiais obtidos a partir da pirólise, tais como, adsorção de poluentes, purificação de água e gases, fabricação de eletrodos, entre outras, são necessários.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chen, M. qiang, Wang, J., Zhang, M. xu, Chen, M. gong, Zhu, X. feng, Min, F. fei, & Tan, Z. cheng. (2008). Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 145–150. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.001
- de Almeida, R., Porto, R. F., Quintaes, B. R., Bila, D. M., Lavagnolo, M. C., & Campos, J. C. (2023). A review on membrane concentrate management from landfill leachate treatment plants: The relevance of resource recovery to close the leachate treatment loop. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 41(2), 264–284. https://doi.org/10.1177/0734242X221116212
- Huang, C.-W., Li, Y.-H., Xiao, K.-L., & Lasek, J. (2019). Cofiring characteristics of coal blended with torrefied Miscanthus biochar optimized with three Taguchi indexes. *Energy*, *172*(x), 566–579. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.168
- Johnson, K., Liu, Y., & Lu, M. (2022). A Review of Recent Advances in Spent Coffee Grounds Upcycle Technologies and Practices. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4(April), 1–15. https://doi.org/10.3389/fceng.2022.838605
- Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology*, *4*(5), 661–672. https://doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z
- Pellera, F., Regkouzas, P., Manolikaki, I., & Diamadopoulos, E. (2021). BIOCHAR PRODUCTION FROM WASTE BIOMASS: CHARACTERIZATION AND EVALUATION FOR AGRONOMIC AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. *Detritus*, *17*(17), 15–29. https://doi.org/10.31025/2611-4135/2021.15146
- Safar, M., Lin, B.-J., Chen, W.-H., Langauer, D., Chang, J.-S., Raclavska, H., Pétrissans, A., Rousset, P., & Pétrissans, M. (2019). Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. *Applied Energy*, 235(July 2018), 346–355. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.065





- Seo, Y.-D., Seo, T.-C., & Oh, S.-Y. (2022). Co-pyrolysis of rice straw with industrial wastes: Waste disposal and environmental remediation. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 40(3), 339–348. https://doi.org/10.1177/0734242X211027066
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *55*, 467–481. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122
- Wang, W., Lemaire, R., Bensakhria, A., & Luart, D. (2022). Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163(February), 105479. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479
- Yek, P. N. Y., Li, C., Peng, W., Wong, C. S., Liew, R. K., Wan Mahari, W. A., Sonne, C., & Lam, S. S. (2021). Production of modified biochar to treat landfill leachate using integrated microwave pyrolytic CO2 activation. *Chemical Engineering Journal*, 425(August), 131886. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131886