

III-009 – COPIRÓLISE DE RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA E DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE BIOCARVÃO

Ronei de Almeida ⁽¹⁾

Engenheiro Químico, D.Sc. em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB/ EQ/ UFRJ)

Marcelo Mendes Viana

D.Sc. em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Adjunto do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química /UFRJ

Juacyara Carbonelli Campos

D.Sc. em Engenharia Química – PEQ/COPPE/UFRJ. Professora Titular do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química /UFRJ

Endereço ⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos nº 149, Bloco E, sala E 206 – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP:21941-909 e-mail: ronei@eq.ufrj.br.

RESUMO

A pirólise é um processo termoquímico com potencial para fomentar a bioeconomia circular dentro da cadeia de tratamento dos resíduos sólidos. O presente estudo investiga a conversão termoquímica de borra de café (BC) (resíduo agroindustrial) e resíduo da evaporação de lixiviado concentrado (LC) de aterro sanitário. Os objetivos específicos incluem a avaliação do comportamento térmico das matérias-primas e dos biocarvões obtidos em pirólise dinâmica ($45^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e pirólise isotérmica a temperatura de 600°C por 1 hora. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocarvões produzidos do tratamento termoquímico da BC e BC+LC (1:1 %wt) foram realizadas utilizando o equipamento FEI-QUANTA200 *instrument* (Milan, Italy). As análises térmicas foram realizadas utilizando um equipamento da *TA Instruments*, modelo SDTQ600. Os parâmetros de análise utilizados foram: rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 20°C até 1000°C e vazão de 100 mL min^{-1} de ar. O percentual de água livre no biocarvão da BC foi de 9,18% e sua entalpia de combustão foi estimada em 18,11 MJ/kg. O biocarvão produzido da mistura da BC+LC apresentou percentual de umidade de 23,25% e potencial calorífico estimado em 22,05 MJ/kg. Em resumo, a copirólise da BC e LC produziu um material com maior porosidade e poder calorífico. Portanto, representa uma rota tecnológica atrativa para valorização desses resíduos. Estudos futuros se concentrarão na avaliação tecnológica do processo de pirólise e balanço energético.

PALAVRAS-CHAVE: aterro sanitário, biocarvão, concentrado de membrana, lixiviado de aterro, pirólise

INTRODUÇÃO

O gerenciamento do concentrado – corrente líquida formada pela parcela de contaminantes retidos pela membrana nos processos de separação com membranas (PSM) – é um aspecto crítico na cadeia de tratamento do lixiviado que utilizam PSM para tratamento dessa água residuária. O concentrado de membrana apresenta composição qualitativamente semelhante a corrente de lixiviado alimentada no sistema de separação por membranas (Gripa et al., 2023). 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⁻¹, demanda bioquímica de oxigênio [DQO] = 7900-49.521 mg L⁻¹, DBO₅/DQO < 0,40) (de Almeida et al., 2023).

A borra de café (BC) é um resíduo agroindustrial gerado do processamento e consumo de café solúvel. No geral, a BC é encaminhada para aterros de resíduos sólidos, queimada a céu aberto e/ou misturada a ração animal. Entretanto, devido os impactos ambientais associados aos métodos de manejo existentes, tecnologias para valorização da BC têm sido investigadas (Mendoza Martinez et al., 2021).

Nesse contexto, o processo de pirólise emerge como tecnologia capaz de fomentar a bioeconomia circular dentro da cadeia de tratamento dos resíduos sólidos. A pirólise é definida como um processo termoquímico de decomposição de substratos orgânicos em atmosfera inerte e temperatura superior a 400°C (Liu et al., 2021; Seo et al., 2022). Os produtos da termo-conversão do substrato orgânico são: material carbonáceo estável (biocarvão), gases condensáveis e não condensáveis (Igalavithana et al., 2017; Manyà et al., 2018; Tripathi et al., 2016). O biocarvão possui aplicações diversas, tais como, insumo energético para produção de energia e condicionador de solos. Nesse último caso, o biocarvão atua como um material para depósito de carbono (do inglês, *carbon-sink*), contribuindo dessa maneira para o enfrentamento da crise climática global (Wang et al., 2021).

A literatura aponta que compostos inorgânicos (e.g., KOH, NaCl e Na₂CO₃) desempenham papel catalítico no processo de termo-conversão de biomassas, aumentando a recuperação e porosidade do biocarvão (Chen et al., 2008; Wang et al., 2006). Nesse sentido, considerando a salinidade presente no concentrado de membrana de lixiviado, a copirólise do concentrado juntamente com a borra de café apresenta-se como solução atrativa para valorização desses resíduos sólidos.

O objetivo geral do presente estudo é investigar a conversão termoquímica de borra de café (resíduo agroindustrial) e resíduo da evaporação de lixiviado concentrado de aterro sanitário. Os objetivos específicos incluem a avaliação do comportamento térmico das matérias-primas e dos biocarvões obtidos em pirólise dinâmica (45°C min⁻¹) e pirólise isotérmica a temperatura de 600°C por 1 hora.

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi elaborado em três etapas, a saber: 1) Preparo de amostras sintéticas de lixiviado concentrado (Grossule et al., 2022). O resíduo do LC apresentou teor de umidade de 2% em massa e relação sólidos voláteis/ sólidos totais (SV/ST) igual a 51%; 2) Pirólise da borra de café (BC) e copirólise (1: 1 %m/m) da BC + resíduo do lixiviado concentrado após evaporação a 105°C por 24 horas e; 3) Caracterização térmica dos biocarvões. As etapas do presente trabalho são apresentadas na Figura 1.

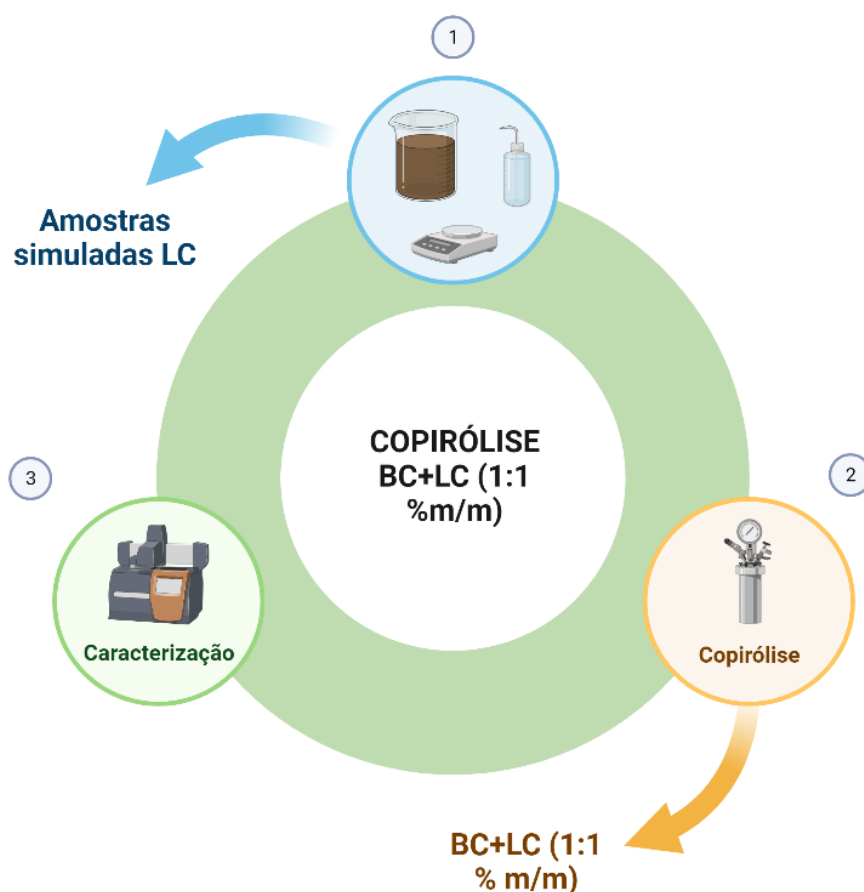


Figura 1. Etapas de desenvolvimento do estudo experimental. BC = borra de café. LC = lixiviado concentrado.

A pirólise das biomassas foi realizada em um pirolisador de bancada, operado a pressão atmosférica e temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). As condições de operação foram: pirólise dinâmica a $45^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pirólise isotérmica 600°C , tempo de residência de 1 hora e fluxo de gás nitrogênio de 100 mL min^{-1} . As condições operacionais foram definidas a partir de informações da literatura, visando a maximização da produção de biocarvão (Ahmad et al., 2014; Pelleria et al., 2021).

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocarvões produzidos do tratamento termoquímico da BC e BC+LC (1:1 %wt) foram realizadas utilizando o equipamento FEI-QUANTA200 instrument (Milan, Italy).

As análises térmicas foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo SDTQ600. Cinco miligramas (5 mg) de amostra foram dispostos sobre recipiente de alumina. Os parâmetros de análise utilizados foram: rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 20°C até 1000°C e vazão de 100 mL min^{-1} de ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A imagens da MEV dos biocarvões produzidos no processo de pirólise são apresentadas na Figura 2.

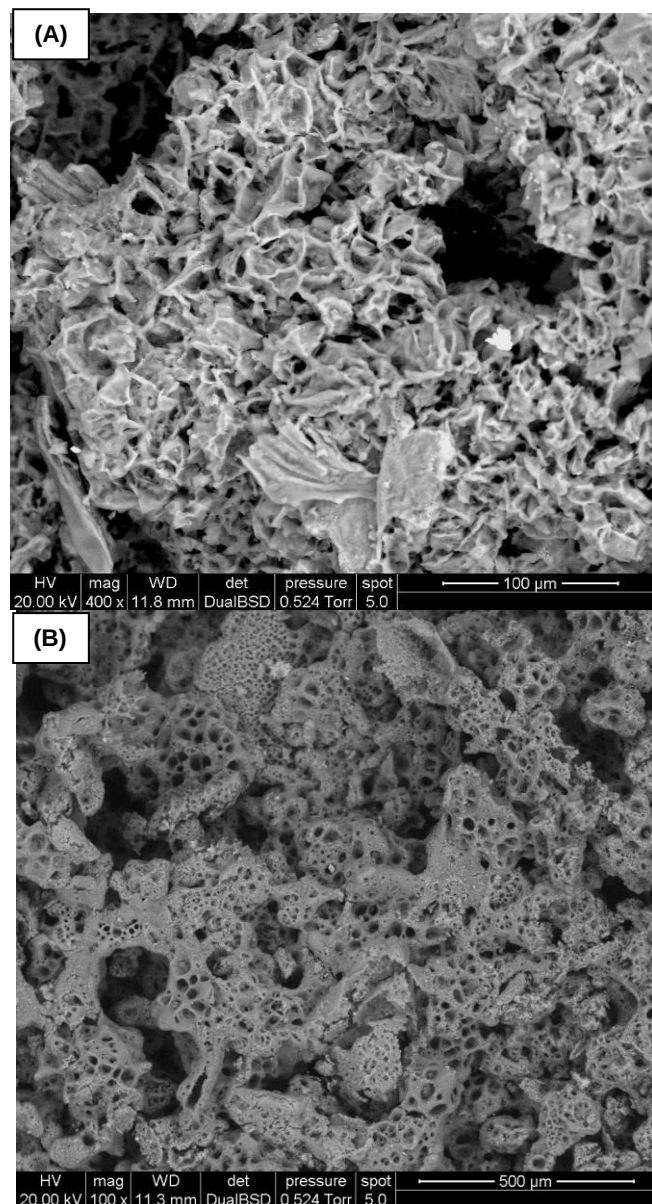


Figura 2. Imagens das análises de MEV dos biocarvões. A) BC biocarvão (100×) B) BC+LC (1:1 %w/w) biocarvão (100×).

No geral, as imagens da MEV mostraram que o biocarvão proveniente da pirólise da BC+LC (1:1 %w/w) apresenta elevada porosidade. O biochar da co-pirólise possui elevado teor de carbono (ca. 64 wt%) e apresenta percentuais consideráveis de minerais, tais como, Na, K, Ca e Mg.

Na Figura 1 são apresentados os resultados da análise térmica das matérias primas utilizadas no processo de pirólise, a saber: borra de café (BC), resíduo de evaporação de lixiviado concentrado (LC) e mistura da BC + LC (1: 1 %w/w).

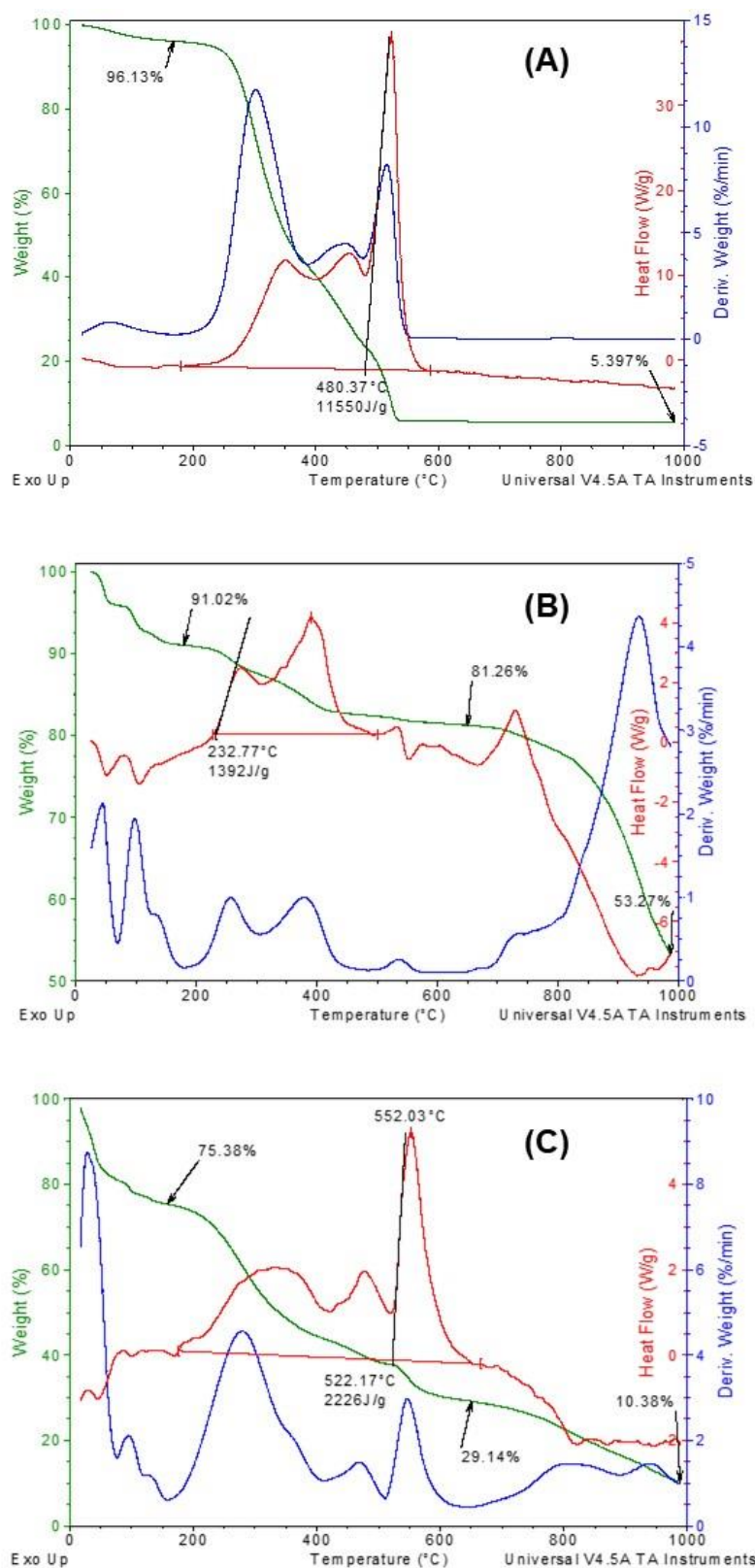


Figura 3. Caracterização térmica das matérias-primas. Curvas TG (verde) = análise termogravimétrica. DTA (vermelho) = análise térmica diferencial. DSC (azul) = análise calorimétrica diferencial. A) borra de café. B) resíduo de evaporação do LC. C) BC + LC (1: 1 %m/m).

Os resultados da caracterização térmica dos biocarvões produzidos em pirólise dinâmica (45 °C min⁻¹) e pirólise isotérmica (600°C, 1 hora) são apresentados na Figura 2.

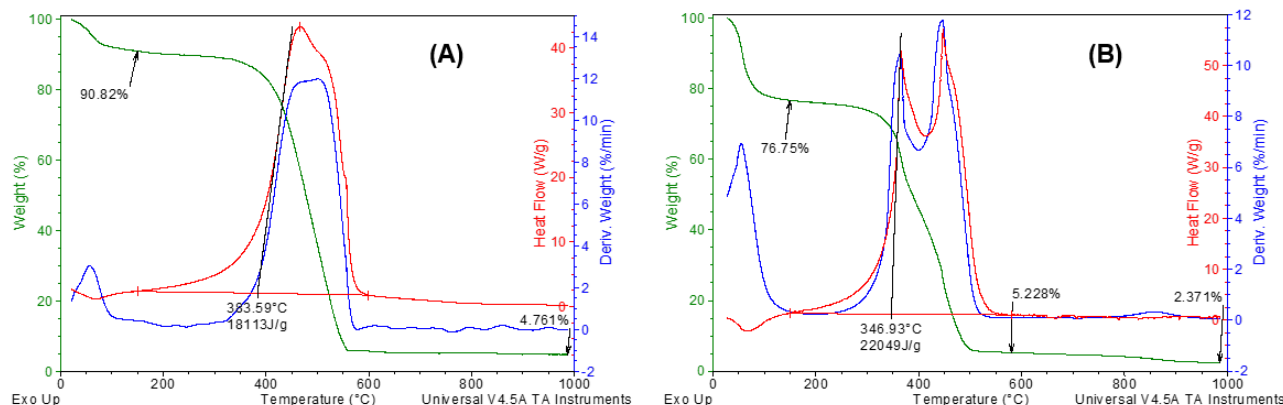


Figura 4. Caracterização térmica dos biocarvões. Curvas TG (verde) = análise termogravimétrica. DTA (vermelho) = análise térmica diferencial. DSC (azul) = análise calorimétrica diferencial. A) biocarbão da BC. B) biocarbão da BC+LC (1: 1 %m/m).

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

Tabela 1. Caracterização física e térmica dos biocarvões.

	Teor de umidade (% massa)	Cinzas (% massa)	ΔH (MJ/kg)
Biocarbão BC	9,18	4,76	18,11
Biocarbão BC+LC	23,25	2,37	22,05

Durante o processamento térmico da BC em atmosfera de ar são perdidos cerca de 3,87% de água livre e 90,73% de orgânicos, restando ao final cerca de 5,40% de cinzas. A energia gerada pela combustão da fração orgânica da BC é de 11,55 MJ/kg. Em contrapartida, observou-se que o processamento térmico do LC apresenta sete etapas de perda de massa que podem ser identificadas pelos picos DTA e picos DSC endotérmicos e exotérmicos. Durante o processamento térmico desse material foram perdidos cerca 8,98% de água livre e combinada, 9,76% de uma mistura de materiais orgânicos que sofreram combustão e inorgânicos que sofreram decomposição, 27,99% de sais que vaporizaram, restando ao final cerca de 53,27% de sais fundidos pouco estáveis que tendem a vaporizar. A energia gerada pela combustão da fração orgânica do LC foi estimada em 1,39 MJ/kg.

A análise térmica da mistura da BC+LC (1: 1% m/m) indicou que essa matéria-prima possui 24,62% de água livre e combinada, 46,24% componentes orgânicos que sofreram combustão e inorgânicos que sofreram decomposição, 18,76% de sais que vaporizaram, restando ao final cerca de 10,38% de cinzas. A energia gerada pela combustão da fração orgânica foi estimada em 2,23 MJ/kg.

Em relação a caracterização térmica dos biocarvões, tem-se que esse produto apresenta maior porosidade que a matéria-prima de origem. Além disso, é sabido que os biocarvões apresentam composição química mais complexa, com a presença de compostos fenólicos como a lignina parcialmente decomposta ou que ainda não sofreu decomposição (Mendoza Martinez et al., 2021). Devido a essas características, o material carbonáceo absorve mais água livre em seus poros e libera mais energia durante a combustão.

O percentual de água livre no biocarbão da BC foi de 9,18% e sua entalpia de combustão foi estimada em 18,11 MJ/kg. Similarmente, o biocarbão produzido da mistura da BC+LC apresentou percentual de umidade de 23,25% e potencial calorífico estimado em 22,05 MJ/kg. Segundo (Wang et al., 2022), o efeito catalítico da presença de metais alcalinos como Na e K na pirólise de biomassa lignocelulósica altera a reatividade das moléculas na superfície do biochar e desloca o processo de decomposição do material para temperaturas mais

baixas. O efeito catalítico dos metais também diminuiu a estabilidade térmica dos orgânicos presentes no biocarvão, o que gerou uma combustão em duas etapas bem definidas e que se finalizam em menor temperatura.

CONCLUSÕES

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar a conversão termoquímica da borra de café (BC) e resíduo da evaporação de lixiviado concentrado (LC) de aterro sanitário. O biocarvão da pirólise da BC sofreu combustão em um único pico, com duas etapas sobrepostas. Em contrapartida, observou-se que o biocarvão proveniente da mistura BC+LC apresenta combustão em duas etapas. Os resultados das análises térmicas indicaram que o biocarvão produzido da mistura de matérias-primas tem maior porosidade e maior poder calorífico. Nesse sentido, de acordo com os resultados deste trabalho, a copirólise da BC e LC representa uma rota tecnológica atrativa para valorização desses resíduos. Estudos futuros se concentrarão na avaliação tecnológica do processo de pirólise, balanço energético e caracterização dos biocarvões produzidos, visando a seleção da melhor rota de destinação final para esse material.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ (Processos 200.065/2020; 26/205.842/2022 e E-26/205.843/2022). Parte deste trabalho foi desenvolvido na *Università Degli Studi di Padova* sob supervisão dos professores Maria Cristina Lavagnolo, Paolo Sgarbossa e Roberta Bertani..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, M., Moon, D.H., Vithanage, M., Koutsospyros, A., Lee, S.S., Yang, J.E., Lee, S.E., Jeon, C., Ok, Y.S., 2014. Production and use of biochar from buffalo-weed (*Ambrosia trifida* L.) for trichloroethylene removal from water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 150–157. <https://doi.org/10.1002/jctb.4157>
- 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. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 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 Manag. Res. J. a Sustain. Circ. Econ.* 41, 264–284. <https://doi.org/10.1177/0734242X221116212>
- Gripá, E., Dario, S., Daflon, A., Almeida, R. De, Valéria, F., Campos, J.C., 2023. Landfill Leachate Treatment by High-pressure Membranes and Advanced Oxidation Techniques with a focus on Ecotoxicity and By-products Management: A Review. *Process Saf. Environ. Prot.* <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.03.074>
- Grossule, V., Fang, D., Yue, D., Lavagnolo, M.C., Raga, R., 2022. Preparation of artificial MSW leachate for treatment studies: Testing on black soldier fly larvae process. *Waste Manag. Res. J. a Sustain. Circ. Econ.* 0734242X2110667. <https://doi.org/10.1177/0734242x211066702>
- Igalavithana, A.D., Mandal, S., Niazi, N.K., Vithanage, M., Parikh, S.J., Mukome, F.N.D., Rizwan, M., Oleszczuk, P., Al-Wabel, M., Bolan, N., Tsang, D.C.W., Kim, K.-H., Ok, Y.S., 2017. Advances and future directions of biochar characterization methods and applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47, 2275–2330. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1421844>
- Liu, Y., Li, X., Zhang, W., Ma, F., Zhang, Q., Gu, Q., 2021. Pyrolysis of heavy hydrocarbons in weathered petroleum-contaminated soil enhanced with inexpensive additives at low temperatures. *J. Clean. Prod.* 302, 127017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127017>
- Manyà, J.J., Azuara, M., Manso, J.A., 2018. Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. *Biomass and Bioenergy* 117, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.019>
- Mendoza Martinez, C.L., Saari, J., Melo, Y., Cardoso, M., de Almeida, G.M., Vakkilainen, E., 2021. Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 137, 110585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110585>
- Pellera, F., Regkouzas, P., Manolikaki, I., Diamadopoulos, E., 2021. BIOCHAR PRODUCTION FROM WASTE BIOMASS: CHARACTERIZATION AND EVALUATION FOR AGRONOMIC AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. *Detritus* 17, 15–29. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2021.15146>

- Seo, M.W., Lee, S.H., Nam, H., Lee, D., Tokmurzin, D., Wang, S., Park, Y.-K., 2022. Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. *Bioresour. Technol.* 343, 126109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126109>
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Wang, J., Okopi, S.I., Ma, H., Wang, M., Chen, R., Tian, W., Xu, F., 2021. Life cycle assessment of the integration of anaerobic digestion and pyrolysis for treatment of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 338, 125486. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125486>
- Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Min, F., Zhang, S., Ren, Z., Yan, Y., 2006. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochim. Acta* 444, 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.007>
- 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. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 163, 105479. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479>