

Conversão catalítica da palha de café em produtos rentáveis por meio da pirólise rápida usando HZSM-5 impregnada com níquel e cobalto

Amanda R. Mallmann¹, Francieli M. Mayer¹, Alexilda O. de Souza², Cleia Teixeira de Franca², Mateus da Silva Carvalho^{2,3}, Dirléia Lima⁴, Maria do Carmo Rangel^{1*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil.

²Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Itapetinga, Brasil.

³Universidade Federal da Bahia, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Salvador, Brasil.

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, Brasil.

*maria.rangel@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A biomassa da palha de café foi avaliada na pirólise rápida empregando diferentes catalisadores. O resíduo passou por tratamento prévio para garantir a ausência de impurezas e manter o tamanho de partícula uniforme. Os catalisadores foram sintetizados a partir das cinzas de casca de arroz, e impregnados com níquel e cobalto. A biomassa foi caracterizada, obtendo-se sua composição química e espectro de infravermelho, assim como os catalisadores, dos quais obtiveram-se os difratogramas e informações acerca de suas áreas superficiais e volume de poro, por fisissorção de N₂. A partir da pirólise, foi possível obter um alto nível de BTEX utilizando catalisadores, porém o rendimento diminuiu ao empregar os materiais impregnados, possivelmente pelas suas características físicas terem sido alteradas. O catalisador ácido mostrou-se eficiente para converter a biomassa da palha de café em produtos de interesse, como BTEX.

Palavras-chave: palha do café, zeólita, níquel, cobalto, BTEX.

ABSTRACT – The coffee straw biomass was evaluated in fast pyrolysis, employing different catalysts. The residue went through previous treatment, to guarantee the absence of impurities, as well as maintaining the particle size uniform. The catalysts were synthesized using rice husk ash and impregnated with Nickel and Cobalt. The biomass was characterized, obtaining its chemical composition and Infrared spectrum, as well as the catalysts, from which it was possible to obtain the diffractograms and information regarding the superficial areas and pore volume, with N₂ physisorption. The pyrolysis showed that a high level of BTEX was obtained when using the catalysts, however, the yield of the reaction towards these products was compromised when the impregnated catalysts were used, probably related to the physic characteristics being altered. The acid catalyst proved to be efficient to convert the coffee biomass into products of interest (BTEX).

Keywords: coffee straw, zeolite, nickel, cobalt, BTEX.

Introdução

Há uma preocupação mundial com a produção de gases do efeito estufa, comumente associados aos combustíveis fósseis. Aliado a isso, a busca por fontes de energias sustentáveis segue em ampla discussão. A pirólise rápida da biomassa é uma das vias mais promissoras para a obtenção de bio-óleo e outros produtos químicos de elevado valor agregado, através de fontes renováveis (1).

O Brasil é um país com extensa atividade agrícola e, consequentemente, com alta geração de biomassas residuais (2). Por exemplo, o Brasil mantém-se como o maior produtor mundial de café há mais de 150 anos. Estima-se que em 2025 a produção se aproxime de 3,2 milhões de toneladas, que são em grande parte destinadas à exportação. No processo de cultivo deste produto, geram-se resíduos como a palha de café, que nem sempre encontram um destino adequado (3). Além da palha do café, são exemplos

de biomassas residuais oriundas da produção agrícola a casca de arroz, casca de mandioca, bagaço da cana-de-açúcar, entre outros (2, 4).

Visando encontrar catalisadores seletivos para a produção de BTEX, os catalisadores de níquel e níquel/cobalto foram impregnados em HZSM-5 sintetizada a partir das cinzas da casca de arroz e aplicados na pirólise rápida catalítica da palha do café (*Coffea arabica*).

Experimental

Preparo da biomassa.

A palha de café (PC) foi fornecida por uma unidade cultivadora de café, localizada na cidade de Vitória da Conquista (Bahia), região conhecida pelo cultivo de café da espécie *Coffea arabica*. Primeiramente, a biomassa foi lavada com água deionizada, para eliminar possíveis impurezas, e seca em estufa com circulação de ar a 100 °C, por 24 h. Então, o material foi triturado em um moinho de

facas, tipo Willey, e peneirado (35 mesh) para garantir o tamanho uniforme de partícula.

Caracterização da biomassa.

A composição química da biomassa, em relação ao teor de lipídeos (método Bligh & Dyer), umidade, cinzas, proteína bruta, bem como, teor de celulose, hemicelulose e lignina foram medidos seguindo metodologias já descritas na literatura científica. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes na biomassa da palha de café.

Síntese da HZSM-5.

A síntese da zeólita (HZSM-5) baseou-se na mistura de uma solução alcalina e uma solução ácida. A solução alcalina foi preparada pela dissolução de hidróxido de sódio (NaOH) e pela fonte de sílica (cinzas de casca de arroz) em água destilada. Neste estudo, a fonte de sílica utilizada foram as cinzas de casca de arroz. As cascas de arroz foram fornecidas por uma indústria de processamento e comercialização do produto, localizada no estado do Rio Grande do Sul. A solução ácida foi preparada a partir da mistura de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), água destilada e ácido sulfúrico (H_2SO_4). A solução ácida foi adicionada lentamente (gota a gota) à solução alcalina. A mistura foi mantida sob agitação constante por 60 min a 25 °C para a formação do hidrogel.

O hidrogel foi transferido para um recipiente de Teflon contendo cristais da zeólita ZSM-5 (CBV 2314, Zeolyst) e colocado em uma autoclave. O sistema foi mantido a 190 °C por 24 h. Após a amostra foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada até alcançar condutividade menor que 50 $\mu\text{S m}^{-1}$, sendo, posteriormente seca em estufa (80 °C) por 12 h. Finalmente, o material obtido foi submetido a tratamento em micro-ondas (ME044, Electrolux) por 30 s na potência de 760 W.

A zeólita na forma ácida foi obtida através da etapa de troca iônica com uma solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3) previamente aquecida (80 °C), onde o sistema foi mantido sob agitação por 2 h. O material resultante foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada, até obter condutividade elétrica menor que 50 $\mu\text{S m}^{-1}$, e seco em estufa (80 °C) por 12 h. Por fim, o sólido foi calcinado por 2 h a 600 °C para obtenção do catalisador na forma ácida que foi nomeado como HZM, onde HZ faz referência a zeólita na forma ácida e M se refere ao tratamento em micro-ondas.

Impregnação da HZSM-5.

HZM foi impregnada usando a metodologia de impregnação por via úmida, com soluções de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$). As soluções de nitrato de níquel e cobalto foram adicionadas em concentração suficiente para obter um catalisador contendo 20% (m/m) de níquel e 5% (m/m) de cobalto. Após a impregnação os catalisadores foram secos em estufa a 80 °C por 12 h e calcinados em mufla a 600 °C por 2 h. O

material passou por uma torre de peneiras para a homogeneização do tamanho de partícula. Por fim, as amostras foram nomeadas como 20Ni/HZM e 20Ni5Co/HZM.

Caracterização das amostras.

Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e por fisissorção de N_2 .

Avaliação dos catalisadores.

Os catalisadores zeolíticos foram avaliados na pirólise rápida catalítica da palha de café. A pirólise não-catalítica e catalítica foram realizadas em um micropirólizador EGA/Py-3030D (Frontier Laboratories Ltd) acoplado a GC/MS (QP2010-Ultra Shimadzu). Para a pirólise catalítica, foram pesados 800 μg de biomassa e 4 mg de catalisador, totalizando uma razão biomassa/catalisador de 1:5. Os experimentos de pirólise foram feitos em temperatura de 600 °C, sob atmosfera inerte (He , 100 mL min^{-1}). Os vapores de pirólise foram conduzidos através de uma linha de transferência aquecida a 300 °C até o injetor do GC (280 °C) operando no modo *split* (razão 1:30). A separação dos compostos ocorreu em uma coluna capilar SH-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm , Crossbond 5% difenil/ 95% dimetil polissiloxano). A temperatura inicial da coluna foi de 40 °C (5 min), em seguida foi aquecida até 300 °C a uma taxa de 5 °C min^{-1} onde permaneceu por 10 min.

Os compostos foram tentativamente identificados comparando os espectros de massas e índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI) experimentais, com aqueles disponíveis na biblioteca NIST. Uma abordagem semiquantitativa foi empregada para comparar a área cromatográfica percentual dos compostos presentes nos vapores de pirólise não-catalítica e catalítica (5).

Resultados e Discussão

Caracterização da biomassa.

A Tabela 1 apresenta a composição química da biomassa da palha de café. Conforme esperado, os resíduos agroindustriais, como a palha do café, são constituídos de lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, entre outros.

Tabela 1. Composição química da palha de café.

Teores	(%)* $\pm$ DP
Cinzas	7,25 $\pm$ 0,04
Umidade	5,65 $\pm$ 0,19
Proteínas	6,90 $\pm$ 0,79
Lipídeos	0,72 $\pm$ 0,02
Celulose	16,92 $\pm$ 0,57

Hemicelulose	11,39 ± 0,63
Lignina	12,15 ± 0,25

*valores expressos em média ± desvio padrão.

Os altos teores de lignina favorecem a formação de compostos aromáticos, incluindo os de interesse nesta pesquisa. Enquanto a presença de celulose e hemicelulose pode levar a formação de compostos oxigenados, pela presença dos grupos hidroxila em sua estrutura molecular.

A Figura 1 apresenta o espectro de infravermelho obtido para a palha do café.

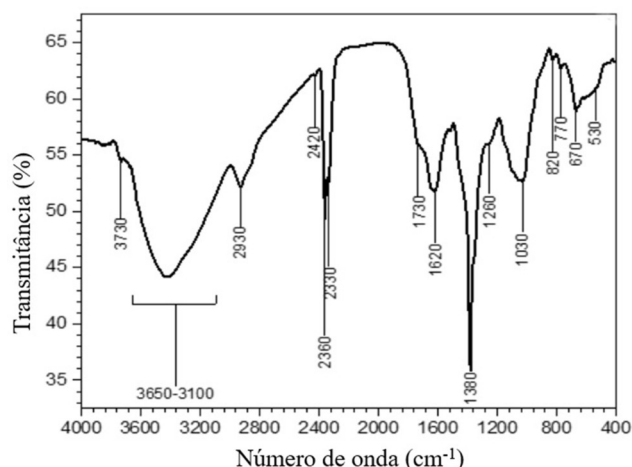


Figura 1. Espectro FTIR obtido para a amostra de palha de café.

Dentre os picos selecionados no espectro, observa-se a banda em 3650-3100 cm⁻¹, característica de ligações O-H (funções álcool, fenol ou ácido carboxílico) e referente aos estiramentos O-H da estrutura da celulose e hemicelulose ou estiramentos N-H de grupos amino, visto que há presença de proteínas na biomassa. As bandas entre 2930-2300 cm⁻¹ são associadas com os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H do grupo CH₂. Já em 1730 cm⁻¹, um estiramento característico é observado: refere-se à ligação C=O em aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres. Em 1620 cm⁻¹, é possível denotar o estiramento da ligação C=C de compostos aromáticos. Por fim, em 1030 cm⁻¹, observa-se as vibrações da ligação C-O de grupos éster, fenóis, álcool ou carboxila, ou estiramentos da ligação C-O-C dos compostos lignocelulósicos. Bandas abaixo de 1000 cm⁻¹ geralmente são referentes a deformação angular fora do plano de ligações C-H de alcenos e compostos derivados do benzeno.

Caracterização dos catalisadores.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do catalisador precursor (HZM) e impregnados (20Ni/HZM e

20Ni5Co/HZM). A estrutura cristalina do material se manteve e a impregnação não alterou a organização estrutural do catalisador. Todas as amostras apresentaram picos nos ângulos entre 8 e 10° e entre 23 e 26°, típicos da HZSM-5 (4). Os catalisadores impregnados apresentaram picos em 37,3, 43,3 e 62,9°, referentes à fase NiO. No difratograma do catalisador 20Ni5Co/HZM, não foram detectados picos referentes à fase Co₃O₄, indicando que, provavelmente, houve uma dispersão eficiente do óxido.

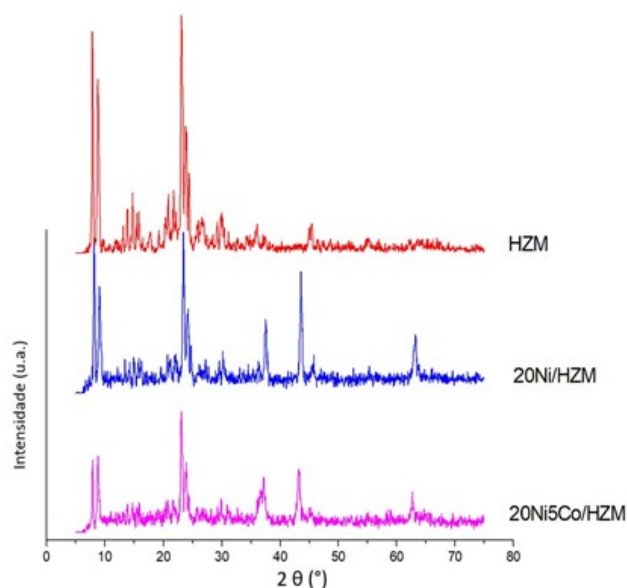


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores sintetizados.

A Tabela 2 apresenta os resultados da fisissorção de N₂ para os catalisadores.

Tabela 2. Análise textural dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	SBET (m ² g ⁻¹)	Sext (m ² g ⁻¹)	Vmicro (cm ³ g ⁻¹)	Vtot (cm ³ g ⁻¹)
HZM	355	86	0,1077	0,1636
20Ni/HZM	252	67	0,0723	0,1218
20Ni5Co/HZM	196	56	0,0554	0,0988

A Tabela 2 mostra uma diminuição na área superficial específica e no volume de poros dos catalisadores impregnados, principalmente, naquele contendo maior quantidade de metal. O catalisador 20Ni5Co/HZM apresentou o menor valor de área superficial específica e volume de poros.

Avaliação dos catalisadores

A Figura 3 apresenta um gráfico de barras comparativo das classes de compostos identificados nos vapores de pirólise não catalítica e catalítica da palha do café.

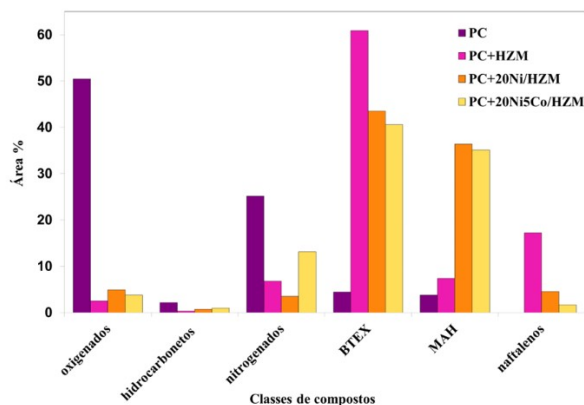


Figura 3. Classes de compostos identificados nos vapores de pirólise não catalítica e catalítica da palha do café (PC). MAH: hidrocarbonetos monoaromáticos.

A pirólise não catalítica da biomassa de PC produziu diferentes produtos, que pertencem a diversas classes químicas, incluindo nitrogenados (ex.: cafeína), fenólicos (ex.: fenol e guaiaacol), ácidos carboxílicos (ex.: ácido palmítico e ácido linoleico) e cetonas (ex.: 1,2-ciclopentadiona, 3-metil, 1,2-ciclopentadiona). Os compostos contendo oxigênio ocupam a maior parte do cromatograma. Esses compostos oxigenados estão relacionados à quebra das moléculas de celulose e hemicelulose da biomassa (6). Além disso, o elevado teor de compostos oxigenados causa instabilidade física e química ao bio-óleo.

O excelente desempenho da HZSM-5 na produção de hidrocarbonetos aromáticos (mono e poliaromáticos) através de reações de desoxigenação é bem conhecido. Neste trabalho, a zeólita foi sintetizada a partir de uma fonte de sílica renovável e tratamento com micro-ondas foi aplicado. A Figura 3 mostra que o bom desempenho do catalisador permanece mesmo com as modificações do processo de síntese. O teor de compostos oxigenados foi reduzido de 50,4% para 2,5%, enquanto o teor de BTEX aumentou de 4,4% para 60,9%. Naftaleno (10,9%) e derivados do naftaleno também foram identificados quando HZM foi utilizada como catalisador.

A impregnação com níquel e níquel/cobalto alterou a seletividade da HZM, sugerindo a ocorrência de uma nova rota de reação, e formando um bio-óleo (vapor condensável de pirólise) de composição diferente. De forma geral, os catalisadores impregnados reduziram o teor de naftaleno e seus derivados, quando comparados ao precursor. Por outro lado, a área% de MAH foi aumentada para ambos os catalisadores impregnados. Isso indica que os sítios metálicos, criados após a impregnação, atuaram na abertura de um dos anéis aromáticos do naftaleno para a formação de MAH (8). A taxa de desoxigenação foi semelhante para

todos os catalisadores e uma redução mais pronunciada de nitrogenados foi observado para 20Ni5/HZM. Embora os catalisadores 20Ni5/HZM e 20Ni5Co/HZM tenham produzido um bio-óleo rico em MAH, o teor de BTEX foi menor do que aquele alcançado pela HZM. A área% de BTEX diminuiu de 60,9% (HZM) para 43,5% e 40,5% com 20Ni5/HZM e 20Ni5Co/HZM, respectivamente (Figura 3).

Conclusões

O resíduo da palha do café se mostrou uma alternativa promissora para a produção de um bio-óleo desoxigenado e rico em monoaromático através da pirólise catalítica. A zeólita do tipo HZSM-5 produzida a partir do resíduo da casca de arroz e tratamento com micro-ondas apresentou atividade catalítica acentuada, para a produção de BTEX e desoxigenação. No entanto, para redução de naftaleno e derivados, os catalisadores impregnados com níquel e níquel/cobalto apresentaram melhor eficiência. Provavelmente devido a presença de sítios metálicos, bem como, do tamanho de poro reduzido.

Agradecimentos

Os agradecimentos são destinados ao CNPq, Capes e FINEP por viabilizarem o desenvolvimento da pesquisa.

Referências

1. M. C. Rangel; F. M. Mayer; M. S. Carvalho; G. Saboia; A. M. Andrade, *Biomass.* **2023**, *3*, 31-63.
2. F. M. Mayer; A. P. S. de Oliveira; D. L. de Oliveira Júnior; A. S. dos Santos; E. H. Tanabe; C. A. Zini; M. C. Rangel, *JBCS.* **2024**, *35*, 1-10.
3. K. Tamilselvan; S. Sundarajan; S. Ramakrishna; A. A. Amirul; S. Vigneswari, *FBP.* **2024**, *145*, 187-202.
4. E. Lazzari; Schena, T.; C. T. Primaz, C. T.; A. N. Silva; M. F. Ferrão; T. Bjerk; E. B. Caramão, *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 856.
5. F. M. Mayer; C. M. Teixeira; J. G. A. Pacheco; C. T. de Souza; D. V. Bauer; E. B. Camarão; J. S. Espíndola; J. O. Trierweiler; O. W. P. Lopez; C. A. Zini, *JAAP.* **2018**, *136*, 87-95.
6. J. Li; H. Yang; M. Wang; X. Bai; Z. Dai; Y. Zhao; J. Yi n, *Fuel.* **2025**, *393*, 134999.
7. F. M. Mayer; A. P. S. de Oliveira; D. L. O. Júnior; A. S. dos Santos; E. H. Tanabe; C. A. Zini; M. C. Rangel, *JBCS.* **2024**, *35*, 1-10.