Pirólise catalítica de resíduos de painéis de fibra de média densidade (MDF) sobre platina suportada em zeólita beta

Francieli M. Mayer1,Mateus S. Carvalho2,3, Ana P. S. Oliveira3, Dóris Ruiz4,Cesário F. Virgens5, Maria do Carmo Rangel1,2\*

1Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica, Porto Alegre, RS, Brasil.

2Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, BA, Brasil.

3Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Itapetinga, BA, Brasil.

*4Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Casilla 160-C, Chile.*

 *5Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Salvador, BA, Brasil.*

*e-mail: maria.rangel@ufrgs.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – A demanda crescente por energia limpa e proteção ambiental estimulou as agências governamentais a incentivarem o desenvolvimento de novas tecnologias, visando a minimizar os impactos causados pelo consumo excessivo das fontes fósseis de energia. Dentre as tecnologias propostas, a pirólise catalítica surge como uma rota alternativa promissora para a produção de energia e de produtos químicos de interesse industrial oriundos de biomassa, devido à sua flexibilidade, baixo custo e simplicidade. No entanto, o processo ainda precisa de catalisadores ativos que possam ser específicos em cada aplicação. Neste trabalho, foram determinados os parâmetros termo cinéticos da pirólise catalítica dos resíduos de painel de fibras de média densidade (MDF), sobre o catalisador de platina suportado em zeólita beta, pelos métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman. O método de Friedman apresentou os melhores índices de determinação, mostrando ser o mais adequado para a reação. A redução dos valores de energia de ativação com os processos catalíticos comparados aos não-catalíticos indica que o catalisador acelera a decomposição da biomassa.

*Palavras-chave: Zeólita beta, platina, pirólise catalítica, energia de ativação, biomassa.*

ABSTRACT – The growing demand for clean energy and environmental protection has pushed government agencies to encourage the development of new technologies, aiming to minimize the impacts caused by the excessive consumption of fossil energy sources. Among the proposed technologies, the catalytic pyrolysis emerges as a promising alternative route for the production of energy and chemical products of industrial interest from biomass, due to its flexibility, low cost and simplicity. However, the process still needs active catalysts that can be tailored for each application. In this work, the thermokinetic parameters of the catalytic pyrolysis of medium density fiber (MDF) residues on beta zeolites-supported platinum catalyst were determined by the isoconversional methods of Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Friedman. The Friedman method showed the best correlation indices, showing to be the suitable for the reaction. The reduction of activation energy values for catalytic processes as compared to the non-catalytic ones indicates that the introduction of the catalyst speeds up the decomposition of the biomass.

*Keywords: Beta zeolite, platinum, catalytic pyrolysis, activation energy, biomass.*

## Introdução

A relação entre a crescente demanda de energia e o pensamento sustentável gerou a adoção de medidas governamentais, visando à minimização dos impactos ambientais causados pela utilização majoritária de fontes fósseis (1).

Dentre as opções tecnológicas, a pirólise catalítica da biomassa, para a produção de energia e produtos químicos, é uma alternativa atrativa econômica, pelo baixo custo e simplicidade. Além disso, a biomassa é renovável, abundante e versátil (2). Contudo, o processo ainda necessita de catalisadores ativos, específicos a cada aplicação. Dentre os catalisadores estudados, destacam-se as zeólitas, que apresentam elevada eficiência devido às suas características, como alta área superficial específica, múltiplo sistema de canais, alta acidez e seletividade de forma. A zeólita beta, por exemplo, é altamente seletiva a benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), que são produtos de elevado interesse industrial (3, 4). Além disso, possui elevada atividade catalítica, seletividade e resistência à desativação em várias reações, como craqueamento, alquilação e acilação de hidrocarbonetos e isomerização de alcanos (3, 4, 5). Esses trabalhos mostraram que a pirólise de resíduos lignocelulósicos sobre zeólita beta impregnada com metais, altera os caminhos de reação e também a energia de ativação do processo global.

Experimental

*Síntese da zeólita beta e impregnação com platina*

As zeólitas beta com diferentes razões Si/Al (30, 60 e 90) foram preparadas conforme descrito em (4), mas usando sílica extraída de cinzas de carvão de usina termelétrica. As zeólitas beta foram nomeadas como B30 (Si/Al=30), B60 (Si/Al=60) e B90 (Si/Al=90).

Os catalisadores foram impregnados com 1% de platina usando uma solução de ácido hexacloroplatínico e denominados B30-Pt (Si/Al=30), B60-Pt (Si/Al=60 e B90-Pt (Si/Al=90).

*Caracterização dos catalisadores*

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN), redução à temperatura programada (TPR) e medidas de acidez por dessorção de amônia por temperatura programada (NH3-TPD).

*Estudo termocinético*

As pirólises catalíticas e não-catalítica foram realizadas em equipamento TGA Q50 (V6.7 Build 203, Universal) utilizando cerca de 7,0 mg de amostra. O forno foi aquecido de 25 °C a 900 °C em taxas de aquecimento (β) de 5, 10, 15 e 20 °C min-1 sob fluxo de N2 (60 mL min-1). Os parâmetros termocinéticos foram determinados pelos métodos isoconversionais, não-isotérmicos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman. Na pirólise catalítica, o resíduo de MDF foi misturado ao catalisador na proporção de 1/0,2 (biomassa/catalisador). As misturas foram denominadas MB30 (MDF/B30) e MB30-Pt (MDF/B30-Pt).

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

Os padrões de DRX dos catalisadores (não apresentados) mostraram perfis típicos da zeólita beta, independente da presença da Pt e/ou razão Si/Al.

Os perfis de NH3-TPD são apresentados na Figura 1. A acidez diminuiu com o aumento da razão Si/Al, como esperado. Conforme pode ser visto na Tabela 1, a Pt diminuiu a quantidade total de sítios ácidos, bem como, a força ácida do catalisador. A quantidade total de sítios segue a seguinte ordem: B30 > B30-Pt > B60 > B60-Pt > B90 > B90-Pt. De acordo com as curvas de TPD-NH3, os catalisadores sem Pt têm sítios ácidos fortes, moderados e fracos. Após a impregnação, há uma diminuição na quantidade de sítios, especialmente, fortes e moderados. A B30 pode ser considerado o catalisador mais ácido, enquanto a amostra B90-Pt é o sólido com acidez mais baixa.

A Figura 2 mostra os perfis de TPR das zeólitas impregnadas com Pt. As Amostras B30-Pt e B60-Pt apresentaram curvas com perfis semelhantes, com dois picos estreitos. O primeiro (~166 °C) deles está associado à



**Figura 1.** Perfis de NH3-TPD.

**Tabela 1.** Distribuição da força e quantidade de sítios ácidos.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Catalisador | Quantidade de sítios ácidos/Tmax(µmol/g / °C) | Total (µmol/g) |
|  | Fraco | Moderado | Forte | -- |
| B30 | 1166,3/189 | 1997,2/374 | 222,7/605 | 3386,2 |
| B30-Pt | 1000,1/189 | 1540,9/340 | 136,2/527 | 2677,2 |
| B60 | 1160,4/179 | 1490,7/376 | 173,8/573 | 2824,9 |
| B60-Pt | 892,6/187 | 957,3/353 | 43,3/557 | 1903,2 |
| B90 | 681,3/172 | 1519,8/378 | -- | 2201,1 |
| B90-Pt | 540,5/178 | 501,1/356 | -- | 1041,6 |
|  |



**Figura 2**. Perfis de H2-TPR.

redução da Pt localizada na superfície (mais redutíveis), enquanto o outro (388 °C) está relacionado à Pt nos canais e locais de troca iônica da zeólita. Esses resultados mostram que a razão Si/Al não modifica a interação da Pt com o suporte. Na curva da amostra B90-Pt esses picos aparecem mais alargados e superpostos, indicando que a Pt está depositada de forma não homogênea sobre o suporte, gerando espécies em diferentes graus de interação com a zeólita beta. O pico em temperaturas mais altas estende-se até valores mais altos, indicando que, nesta amostra, a Pt está em interação mais forte com o suporte, em relação às demais. A Tabela 2 mostra o consumo de H2 calculado a partir da curva de TPR. Nota-se que a platina se torna mais redutível com o aumento da razão Si/Al.

**Tabela 2.** Consumo de H2 calculado a partir da curva TPR para zeólitas beta impregnadas com Pt.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Temperatura (°C) | Quantidade de H2 (μmol g-1) | Quantidade total (μmol g-1) |
| B30-Pt | 166,4 388,1 | 77,5160,2 | 237,7 |
| B60-Pt | 164,5393,1 | 86,3159,0 | 245,3 |
| B90-Pt | 166,3448,3 | 160,5481,6 | 642,1 |

A Figura 3 apresenta os espectros de RMN de 27Al dos catalisadores. Os sinais centrados entre 63,7 e 65,7 ppm se referem aos átomos de Al ligados tetraedricamente, e os centrados entre 7,3 e 9,1 ppm, se referem aos átomos de Al ligados octaedricamente (6). O deslocamento químico do primeiro pico, após a impregnação com platina, indica uma mudança do Al para diferentes sítios cristalográficos (7).



**Figura 3.** Espectros de RMN de 27Al para zeólitas beta e zeólitas beta impregnadas com platina.

O segundo pico pode ser formado na etapa de calcinação e está, frequentemente, associado aos sítios ácidos de Lewis. O aumento da razão Si/Al diminui a intensidade relativa do Al octaédrico (6) e explica a baixa intensidade, em relação ao Al tetraédrico, e o estreitamento do pico centrado em 7,3 ppm na B90. Nesta posição, o Al pode retornar à posição tetraédrica por meio de tratamento térmico ou químico e, portanto, é associado ao Al octaédrico na rede. A impregnação de Pt não alterou o ambiente químico do Si, conforme RMN de 29Si (não mostrado).

*Estudo termocinético*

A Figura 5 apresenta o perfil da termogravimetria derivada (DTG) da pirólise não-catalítica (MDF) e catalítica (MB30 e MB30-Pt). São observados três estágios de decomposição térmica, associados aos componentes da biomassa. As faixas de temperaturas desses estágios são descritas na Tabela 3.



**Figura 5.** Perfis de DTG para o MDF (■) e para os sistemas catalíticos (■) MB30 e (■) MB30-Pt.

O primeiro ocorre desde o início da análise até ~130 °C e corresponde aos compostos voláteis adsorvidos, incluindo a água e os componentes nitrogenados residuais, mesmo após o tratamento do MDF (3). O segundo estágio (~200 °C até ~420 °C) é o mais pronunciado e considerado o principal evento de decomposição. Neste estágio, ocorre a decomposição da hemicelulose (200-350 °C), celulose (300-375 °C) e lignina (250-500 °C) (8). Em todas as amostras, o pico corresponde à decomposição máxima, em ~390 °C (Figura 5). Nesta faixa de temperatura, o sistema tem energia suficiente para promover a ruptura de ligações C=O, -OH e C=C de cadeia longa presentes na matriz lignocelulósica, para produzir produtos primários líquidos e gasosos, como água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Outros produtos são gerados nesta etapa, principalmente, cadeias de hidrocarbonetos que possuem menor peso molecular, a partir da ruptura de cadeias laterais e de α- e β-aril-alquil-éter (9). O terceiro estágio de decomposição (> 420 °C) está relacionado a outros produtos, como o biocarvão. Essa condição causa baixas perdas de peso próximas à estabilidade térmica e pode ser considerada como um estado pseudo-estacionário. Nesta etapa, ocorrem algumas reações de rearranjo, como produção de radicais livres, ruptura de ligações e produtos secundários (10).

**Tabela 3.** Faixa de temperatura das amostras durante a pirólise catalítica e não-catalítica do MDF sob taxa de aquecimento de β = 10 °C min-1 .

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Amostra | Estágio I  | Estágio II | Estágio III |
| MDF | 25,0 – 114,0  | 114,0 – 413,6 | 413,6 – >900 |
| MB30 | 25,0 – 102,8 | 102,8 – 416,3 | 416,3 – 763,7 |
| MB30-Pt | 25,0 – 112,5 | 112,5 – 412,4 | 412,4 – 791,0 |
|  |

Os dados da Tabela 4 mostram que, apesar dos catalisadores reduzirem a faixa de temperatura para a decomposição do MDF, também apresentaram maior produção de coque, devido à alta acidez superficial, que favorece o craqueamento e a formação de coque.

**Tabela 4.** Percentual de biomassa decomposta e percentual de coque residual ao final da pirólise (β = 10 °C min-1).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Amostra | Fração de biomassa decomposta (%) | Coque (%) |
| MDF | 96,97 | 3,03 |
| MB30 | 88,95 | 11,05 |
| MB30-Pt | 88,72 | 11,28 |

Entre os modelos usados na determinação da energia cinética, o método de Friedman apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de pirólise, verificado pelo índice de determinação (R2). A Tabela 5 sumariza os valores de energia de ativação (Ea) média encontrados pelo método de Friedman. Nota-se que a Ea média associada à decomposição dos componentes lignocelulósicos foi reduzida na presença da B30 (102,89 kJ mol-1). No entanto, a zeólita beta com Pt (B30-Pt) promoveu um aumento na Ea média (112,95 kJ mol-1) em relação a B30. Esses resultados, associados aos resultados de TG, indicam que a Pt pode promover outras reações durante a degradação do MDF, que não ocorrem na B30, aumentando a degradação da biomassa.

**Tabela 5.** Energias de ativação (Ea) média do sistema não-catalítico e catalíticos calculadas pelo método de Friedman.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Pirólise | MDF | MB30 | MB30-Pt |
| Ea (kJ mol-1) | 118,04 | 102,89  | 112,95  |
|  |

A partir desses resultados, pode-se concluir que a Pt aumenta a conversão em compostos voláteis na segunda etapa de decomposição, na pirólise catalítica do MDF

## Conclusões

A zeólita beta, como catalisador na pirólise da biomassa, promove a redução da Ea média na decomposição do MDF. A quantidade de coque, ao final da pirólise catalítica, foi superior àquela observada na pirólise não-catalítica devido à acidez dos catalisadores. A introdução da Pt no catalisador promove a diminuição da temperatura no segundo evento de decomposição do MDF, acelerando a decomposição dos principais componentes da matriz lignocelulósica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP e CAPES pelo apoio financeiro.

## Referências

1. L.C. Pessôa; K.M. Deamici; L.A.M. Pontes; J.I. Druzian; D.J. Assis, *Algal Res*. **2021**, *60*, 102504.
2. N.T. Miranda; I.L. Motta; R.M. Filho; M.R.W. Maciel, *Renew. Sustain. Energy,* **2021**, *149*, 111394.
3. M.S. Carvalho; A.P.S. Oliveira; F.M. Mayer; C.F. Virgens; M.C. Rangel. *Catalysis Research.* **2022**, *4,*038.
4. F.M. Mayer; A.P.S. Oliveira; D.L.O. Junior; B.C. Agustini; G.A. Silva; E.H. Tanabe; D. Ruiz; M.C. Rangel; C.A. Zini, *Waste Biomass Valor*. **2022**, *13*, 1717-1729.
5. M.M Rahman, R. Liu, J. Cai, *Fuel Process Technol*. **2018**,*180*, 32-46.
6. A. Abraham, S-H. Lee, C-H. Shin, S. B. Hong, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2004**, *6*, 3031-3036.
7. L.P. The, H.D. Setiabudi, S.M. Sidik, N.H.R. Annuar, A.A. Jalil, *Mater. Chem. Phys*. **2021**, *263*,124406.
8. M.S. Carvalho; L.L. Carneiro; T.P. Chagas; E.G.P. Silva; C.F. Virgens. *Braz J Develop*., **2020**, *6*, 79686-79704.
9. R.E. Guedes; A.S. Luna; A.R. Torres. *J Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, *129*, 134-149.
10. M.C. Rangel, F.M. Mayer, M.d.S. Carvalho, G. Sabioa, A.M. de Andrade, *Biomass*, **2023**, **3**, 31-63.