

Avaliação da zeólita USY dopada com diferentes teores de gálio na pirólise rápida da casca de vagem de Flamboyant (*Delonix regia*)

Lucas Capello¹, Francieli M. Mayer¹, Carlos A. G. Souza², Douglas S. Charqueiro¹, Vitor F. Chaves¹, Anderson J. Schwanke¹, Maria do Carmo Rangel¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil. *lucas.capello@ufrgs.br

²Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - O bio-óleo obtido pela pirólise de biomassa é uma alternativa renovável e ambientalmente correta. Neste trabalho, foi estudado o desempenho de catalisadores zeolíticos (USY e Ga/USY) na pirólise rápida da casca da vagem de Flamboyant (CVF) para produção seletiva de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), aromáticos com alto valor na indústria química. Os catalisadores foram caracterizados por DRX e BET e a biomassa por CHN e TG. A caracterização de CVF revelou 44,59% de C, 6,30% de H, 0,80% de N e 49,03% de O. O catalisador bifuncional foi preparado por impregnação da zeólita com nitrato de gálio. A impregnação de Ga não alterou a estrutura FAU da zeólita, mas reduziu sua cristalinidade e área superficial específica. Sem catalisador, a pirólise gerou 91% de compostos oxigenados e apenas 1,6% de BTEX. Com USY, a produção de BTEX aumentou para 49,9%. A impregnação de 1% e 3% de Ga elevou a produção de BTEX para 63,6% e 68,7%, respectivamente, e reduziu a formação de derivados de naftaleno para 13,7% e 2,2%. Nesse sentido, 5% de Ga também apresentou bons resultados, mas teve a menor eficiência de desoxigenação.

Palavras-chave: BTEX, desoxigenação, aromáticos, pirólise catalítica.

ABSTRACT - Bio-oil obtained from biomass pyrolysis is a renewable and environmentally friendly alternative. In this study, the performance of zeolitic catalysts (USY and Ga/USY) was evaluated in the fast pyrolysis of Flamboyant pod husk (CVF) for the selective production of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene), valuable aromatic compounds in the chemical industry. The catalysts were characterized by XRD and BET, and the biomass was analyzed using CHN and TG. CVF characterization revealed 44.59% C, 6.30% H, 0.80% N, and 49.03% O. The bifunctional catalyst was prepared by impregnating zeolite with gallium nitrate. Ga impregnation did not alter the FAU structure of zeolite but reduced its crystallinity and specific surface area. Without a catalyst, pyrolysis yielded 91% oxygenated compounds and only 1.6% BTEX. With USY, BTEX production increased to 49.9%. Impregnation with 1% and 3% Ga raised BTEX production to 63.6% and 68.7%, respectively, and reduced naphthalene derivative formation to 13.7% and 2.2%. In this regard, 5% Ga also showed good results but had the lowest deoxygenation efficiency.

Keywords: BTEX, deoxygenation, aromatics, catalytic pyrolysis.

Introdução

O petróleo é um recurso finito e responsável por consideráveis emissões de gases de efeito estufa, intensificando os impactos ambientais (1). Em vista da importância da energia para o desenvolvimento socioeconômico, cresce o interesse por fontes renováveis, como a biomassa, definida como quaisquer resíduos gerados a partir de matéria orgânica ou do seu processamento (2,3).

A obtenção de energia por biomassa é muito promissora, uma vez que ela é abundante e espalhada por todo o planeta. Anualmente, são produzidas cerca de 1.700 bilhões de toneladas de biomassa, volume equivalente a 850 bilhões de toneladas de carvão ou 600 bilhões de toneladas de petróleo (4,5). Além disso, essa fonte destaca-se por ser renovável, sustentável e possuir baixas concentrações de nitrogênio e enxofre (6).

Um exemplo de biomassa lignocelulósica são os troncos, raízes, folhas, frutos e sementes das árvores. A árvore de flamboyant (*Delonix regia*) é presente tanto no litoral como no interior do Brasil (Figura 1a). Seus frutos (Figura 1b) são vagens não comestíveis e podem medir até 60 cm de comprimento por 7 cm de largura. Eles não são utilizados comercialmente e demonstram ser uma fonte biomássica promissora para pirólise (7).



Figura 1. Árvore de Flamboyant (1a) e sus vagens (1b).

Dentre as rotas termoquímicas para conversão de biomassa, a pirólise é considerada uma alternativa eficaz e econômica para o tratamento de resíduos e viável para produção industrial de biocombustíveis, devido à simplicidade de operação, baixa pressão e curto tempo de residência (8,9). A pirólise consiste em uma reação endotérmica, realizada na ausência de oxigênio, que promove a decomposição da matéria orgânica (10). Os produtos são o biochar (sólido), syngas (gás – vapor não condensável) e bio-óleo (vapor condensável), este último com potencial para gerar biocombustível e compostos de alto valor agregado na indústria química. No entanto, o elevado índice de componentes oxigenados compromete a sua estabilidade física e química, viscosidade e corrosividade e exige uma etapa adicional de *upgrading* ou a utilização de catalisadores *in-situ*, pirólise catalítica (11, 12,13). Zeólitas são amplamente utilizadas na pirólise catalítica e processos de hidredesoxigenação e desoxigenação de bio-óleos devido a sua cristalinidade, grande área superficial, acidez e microporos, que favorecem reações seletivas e adsorção de moléculas pequenas (11,13).

A incorporação de metais como Ni, Pt, Pd e Ga às zeólitas tem sido empregada para aumentar a atividade catalítica e a seletividade para compostos aromáticos, como BTEX (11, 16,17). BTEX (benzeno, tolueno etilbenzeno e xileno) são amplamente aplicados na indústria polimérica e de combustíveis, com faturamento global estimado em US\$ 9,13 bilhões até 2028 (14,15). Em estudo comparativo, Cheng et al. (18) observaram que a zeólita Ga-ZSM-5 apresentou seletividade aromática 13% superior à ZSM-5 original na pirólise de serragem de pinho. De forma semelhante, Yang et al. (19) constataram que a dopagem com gálio aumentou a seletividade para BTX e reduziu a formação de coque na pirólise de casca de arroz. Embora a zeólita HZSM-5 é a mais utilizada nos estudos de pirólise catalítica, a zeólita Y apresenta acidez mais forte e poros maiores, o que permite uma melhor difusão de macromoléculas para os sítios ativo, aumentando a eficiência da conversão (20).

Uma busca na base Web of Science, sem restrição temporal, utilizando os termos “*Delonix regia*” e “*pyrolysis*”, resultou em 17 artigos. Destes, apenas quatro investigaram a produção e caracterização do bio-óleo, e em apenas dois foi empregada catalisadores: TiO_2/ZnO (21) e zeólita Na-Y (22). Todos os trabalhos utilizaram exclusivamente pirólise lenta, favorecendo a formação de biochar em detrimento do bio-óleo. Considerando o potencial econômico da produção de BTEX e a oportunidade de produzi-los de forma ambientalmente correta através da pirólise catalítica de biomassa, este estudo propôs a aplicação de zeólita USY dopada com diferentes teores de gálio (0, 1, 3 e 5% m/m) na pirólise ultrarrápida da vagem de *Delonix regia* com o objetivo de avaliar a

viabilidade da formação seletiva desses compostos aromáticos.

Experimental

Preparo e caracterização da biomassa.

A biomassa utilizada neste estudo foi a casca da vagem de Flamboyant (CVF), que foi lavada com água deionizada, seca a 105 °C, triturada em moinho e passada em peneira de 100 mesh (149 μm).

A CVF foi caracterizada quanto ao teor carbono, hidrogênio e nitrogênio por análise elementar (CHN), de acordo com a norma ASTM D 5373 (23), no equipamento CHN SO PE 2400 series II marca PerkinElmer. O percentual de oxigênio foi calculado pela diferença, conforme literatura (7,22). O percentual de umidade e cinzas foi determinado a partir da análise da curva termogravimétrica, realizada entre 25 e 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , no TGA Q50 (V6.7 Build 203, Universal), utilizando cerca de 10 mg de amostra, sob fluxo de nitrogênio (60 mL min^{-1}).

Impregnação com gálio e caracterização dos catalisadores.

A zeólita Y ultraestável (USY), com razão silício/alumínio igual a 5,85% e teor de sódio igual a 1,53% foi doada pelo CENPES/Petrobrás.

Os catalisadores impregnados com gálio (Ga/USY) foram preparados por impregnação úmida, sendo 5g de USY disperso em uma solução de 250 ml de nitrato de gálio em três concentrações diferentes para obtenção de catalisadores impregnados com 1, 3 e 5% m/m de gálio. As misturas foram mantidas sob agitação até completa evaporação da água. O sólido resultante foi seco a 80 °C por 12 h e calcinado a 600 °C. Os catalisadores foram reduzidos a 600 °C, por 2 horas, sob fluxo de H_2 (60 mL.min^{-1}). Após resfriamento, os sólidos foram moídos e peneirados (100 mesh). Os catalisadores impregnados foram nomeados como 1%Ga/USY, 3%Ga/USY e 5%Ga/USY.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) com o difratômetro Bruker modelo D2 phaser operado a 30 kV, 10 mA e radiação CuK α , no intervalo angular 2theta de 3 a 60°, com passo de 0,02°. Os experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizados em um equipamento Quantachrome (Nova 4200e), utilizando 500 mg de amostra e pré-tratamento a 300 °C por 3 h. A área superficial específica dos catalisadores (Sg) foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Avaliação dos catalisadores.

A pirólise rápida catalítica e não catalítica da CVF foi realizada em um micropirólizador EGA/Py-3030D (Frontier Laboratories Ltd) acoplado a um GC/qMS (QP2010-Ultra Shimadzu). Para cada experimento, aproximadamente 400 μg de biomassa foram acondicionados em um cadinho de aço inoxidável. Nos experimentos de pirólise catalítica

foram acrescentados cerca de 2000 μg de catalisador (razão biomassa/catalisador de 1/5). As pirólises foram realizadas a 550 °C por 1,5 s, sob atmosfera inerte (hélio com pureza de 99,999%) e fluxo de 100 mL min^{-1} . Os vapores de pirólise foram conduzidos até o injetor aquecido (300 °C) operando no modo split (1/30) por uma linha de transferência aquecida a 300 °C. Os compostos foram separados em uma coluna capilar SH-5MS (30m \times 0,25mm \times 0,25 μm Crossbond 5% difenil/ 95% dimetil polissiloxano).

A área cromatográfica percentual de cada pico foi calculada para uma abordagem semiquantitativa. A identificação foi feita por comparação do espectro de massas e índices de retenção. Os compostos foram considerados tentativamente identificados quando a similaridade espectral estava acima de 75% e índice de retenção calculado ± 20 unidades do índice de retenção da literatura (17).

Resultados e Discussão

Caracterização da biomassa.

A termogravimetria (TG) indica a presença de dois eventos de perda de massa, o primeiro se refere à umidade presente na biomassa, com finalização próxima a 150 °C. No segundo evento, a perda observada foi de aproximadamente 81%, com início em 150 °C e término em aproximadamente 660 °C. Esse pode estar relacionada com a degradação da hemicelulose, celulose e parte da lignina. A decomposição da lignina inicia acima de 400 °C e pode continuar ocorrendo até aproximadamente 900 °C (7,25,26). O resíduo final (~10%) está relacionado ao conteúdo de cinzas e ao carbono fixo gerado durante a análise. Na figura 2 é possível ver o comportamento de perda de massa ao longo do acréscimo de temperatura, bem como a derivada da curva (DTG), que ajuda a identificar melhor as etapas da decomposição.

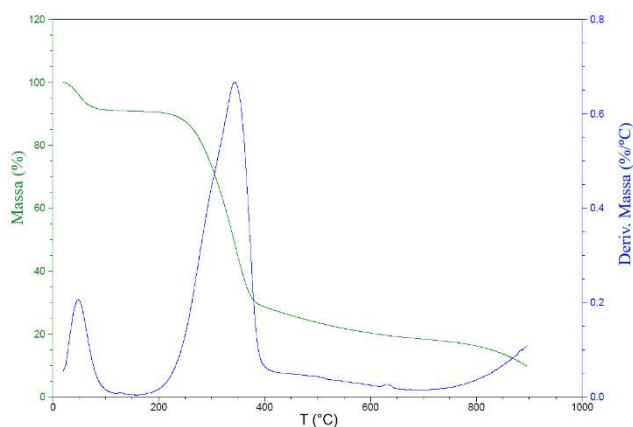


Figura 2. Curva TG/DTG da biomassa.

A análise elementar indicou a presença de 44,59% de carbono, 6,30% de hidrogênio, 0,80% de nitrogênio e 49,03% de oxigênio. Estes valores estão muito próximos aos

encontrados na literatura (5,22). Essa composição majoritária de carbono e oxigênio, constituintes básicos da lignina, celulose e hemicelulose, são típicos de materiais lignocelulósicos (11).

Caracterização dos catalisadores.

A natureza cristalina dos sólidos foi confirmada a partir dos resultados de DRX, mostrados na Figura 3. Observou-se conservação da estrutura da zeólita e diminuição na intensidade do sinal, ou seja, menor cristalinidade, após à dopagem com Ga, proporcional à quantidade acrescida de metal, sendo esta observação condizente com a literatura (21,27). Além disso, não foram observados picos de difração para Ga, demonstrando que este elemento está altamente disperso na superfície da zeólita (19,27).

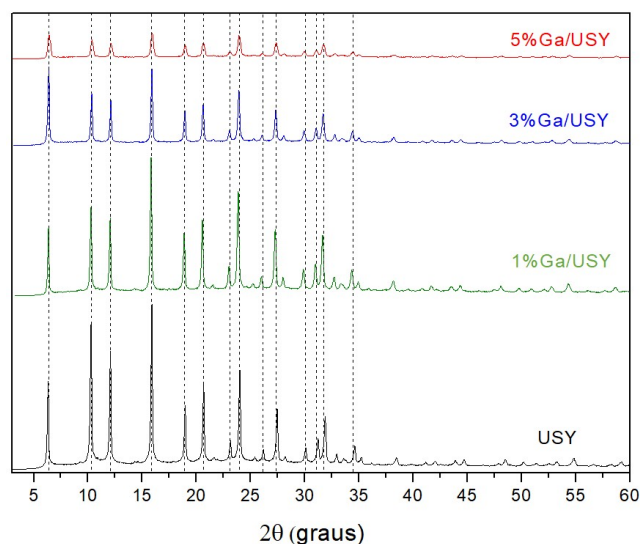


Figura 3. Difratomogramas de raios X dos catalisadores.

Na Figura 3 ainda é possível reconhecer as facetas características da zeólita USY do tipo FAU: 6,33° (111), 10,34° (220), 12,14° (311), 15,97° (331), 19,07° (533), 20,77° (440), 23,26° (620), 24,13° (533), 27,60° (642), 30,24° (733), 31,38° (660), 32,04° (555) e 34,79° (664).

A área superficial específica (Sg) dos catalisadores são mostradas na Tabela 1, no qual é possível observar valores elevados, típicos destes materiais. Uma alta área superficial específica favorece o contato entre reagentes e sítios ativos, além de permitir melhor dispersão do metal em partículas pequenas e ativas e, por isso, é essencial em reações heterogêneas, como a pirólise (11). Além disso, a Sg diminuiu após a incorporação do Ga, indicando um bloqueio parcial dos poros da USY.

Tabela 1. Área superficial específica (Sg) dos catalisadores baseados em USY.

Amostra	USY	1%Ga/USY	3%Ga/USY	5%Ga/USY
Sg (m ² /g)	633	540	537	503

Avaliação dos catalisadores na pirólise.

Os vapores condensáveis de pirólise não catalítica de CVF são formados principalmente por classes químicas contendo oxigenados (91,0%), como fenóis, derivados de açúcares e cetonas. Os compostos majoritários tentativamente identificados foram 4-vinil siringol (7,9%), siringol (5,5%), trans-4-propenilsiringol (5,4%), guaiacol (4,7%) e 1,2-ciclopentanodiona (4,5%). A Figura 4 mostra o perfil cromatográfico dos vapores de pirólise de CVF. Esses achados estão de acordo com os trabalhos de Kawale et al. (22) e Patra et al. (28), no qual o produto líquido de pirólise não catalítica de CVF é composto por oxigenados, especialmente, compostos fenólicos; enquanto, BTX não foram detectados.

O perfil cromatográfico foi totalmente alterado pelo uso do catalisador zeolítico no processo de pirólise, como pode ser visto na Figura 4.

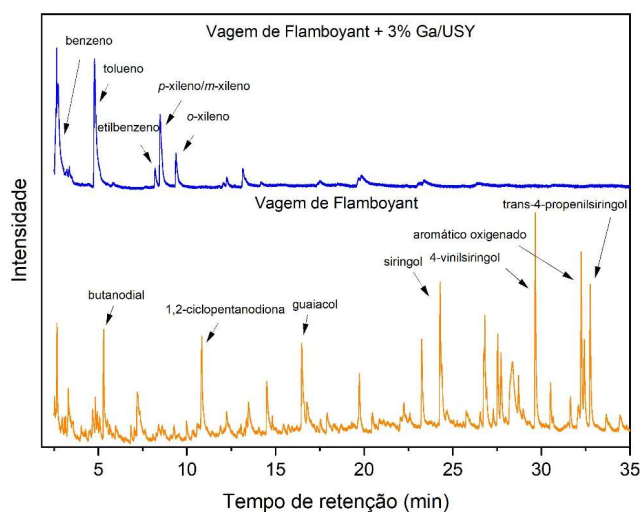


Figura 4. Perfil cromatográfico dos vapores condensáveis da pirólise de CVF sem e com catalisador (3%Ga/USY).

A zeólita USY usada na pirólise catalítica promoveu a formação de compostos monoaromáticos, com destaque para compostos BTEX (49,9%). Naftalenos e derivados também foram formados quando USY foi utilizada no processo de pirólise (Tabela 2).

Tabela 2. Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados nos vapores de pirólise não catalítica e catalítica de vagem de Flamboyant usando zeólita USY e zeólita USY impregnada com gálio.

	Oxigenados	BTEX	HMA	Naftalenos
CVF	91,0	1,6	0,3	nd
CVF+USY	5,8	49,9	7,9	35,0
CVF+1%Ga/USY	14,2	63,6	4,1	13,7
CVF+3%Ga/USY	19,4	68,7	4,2	2,2
CVF+5%Ga/USY	33,8	51,9	6,8	7,5

CVF: casca da vagem de Flamboyant; BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos; HAM: hidrocarbonetos monoaromáticos.

O catalisador impregnado com 1 e 3% de Ga aumentou a área% de BTEX (63,6 e 68,7%, respectivamente), quando comparados ao catalisador sem o metal. Além disso, os derivados de naftaleno foram reduzidos para 13,7 e 2,2% com 1% e 3% Ga/USY, respectivamente. No entanto, a taxa de desoxigenação alcançada pelos catalisadores impregnados foi inferior àquela alcançada pelo zeólita pura.

O catalisador com o teor mais elevado de Ga também foi eficiente na formação de BTEX e redução de naftalenos. No entanto, entre os catalisadores impregnados, apresentou a menor eficiência na desoxigenação dos vapores de pirólise.

O aumento na área percentual de BTEX na presença do metal pode ser atribuída ao aumento da acidez total do catalisador (20). O aumento da acidez ocorre devido à dopagem de átomos de Ga na estrutura da zeólita, gerando sítios ácidos de Lewis fortes devido à menor eletronegatividade do gálio (29,30). Ensaio de acidez por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) serão feitos para corroborar com essa hipótese, embora essa atribuição seja frequente para a dopagem de metais em alumino silicatos.

Conclusões

O estudo avaliou a aplicação de catalisadores baseados em zeólitas USY impregnadas com diferentes teores de gálio (1%, 3% e 5%) na pirólise rápida da casca de vagem de Flamboyant (CVF). A caracterização composicional da biomassa indicou predominância de carbono e oxigênio, componentes típicos da lignina, celulose e hemicelulose.

A impregnação de gálio na zeólita USY não alterou sua estrutura FAU, mas resultou em redução da cristalinidade e da área superficial específica, devido ao bloqueio parcial dos poros.

Na pirólise não catalítica da CVF, observou-se predominância de compostos oxigenados, como fenóis, derivados de açúcares e cetonas. A utilização da zeólita USY promoveu significativa diminuição desses compostos e aumento na produção de aromáticos, especialmente BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), embora também tenha elevado a formação de naftalenos. A incorporação de gálio foi ainda mais seletiva, aumentando o rendimento de BTEX e reduzindo a formação de naftalenos. Dentre as diferentes proporções mássicas utilizadas, 1% e 3% de gálio apresentaram os melhores resultados, uma vez que o catalisador com 5% apresentou menor eficiência de desoxigenação quando comparado aos demais teores.

Conclui-se que os catalisadores desenvolvidos alteraram significativamente o perfil cromatográfico do vapor condensável gerado pela pirólise da CVF. A impregnação de gálio na zeólita USY foi importante para aumentar a seletividade na produção de BTEX, compostos de alto valor agregado na indústria química. Estudos futuros poderão explorar a otimização das condições de impregnação e a aplicação desses catalisadores em processos de pirólise de outras biomassas lignocelulósicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas, à CENPS/Petrobrás pelo catalisador cedido e ao LRC, PPGQ e PPGEQ da UFRGS pelas análises.

Referências

- O. Merino-Pérez; R. Martínez-Palou; J. Labidi; R. Luque, Production of Biofuels and Chemicals with Microwave. Biofuels and Biorefineries, Springer, Dordrecht, 2015; Vol. 3.
- R. K. Srivastava; N. P. Shetti; K. R. Reddy; T. M. Aminabhavi, Science of The Total Environment, **2020**, 722.
- I. Javid; A. Chauhan; S. Thappa; S. K. Verma; Y. Anand; A. Sawhney; V. V. Tyahi; S. Anand, Journal of Cleanerr Production, **2021**, 309.
- Y. M. Bar-On; R. Phillips; R. Milo, PNAS, **2018**, 115.
- J. Liang; G. Shan; Y. Sun, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2021**, 139.
- M. Stöcker, Angewandte Chemie International Edition, **2008**, 47, 9200-9211.
- A. C. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Tocantins, 2022.
- S. Gupta; N. Kishore; G. Ahmed; K. Kumari, Biomass Conversion and Biorefinery, **2023**, 14.
- Y. Wang; A. Akbarzadeh; L. Chong; J. Du; N. Tahir; M. K. Awasthi, Chemosphere, **2022**, 297.
- A. T. Hoang; H. C. Ong; I. M. R. Fattah; C. T. Chang; C. K. Cheng; R. Sakthivel; Y. S. Ok, Fuel Processing Technology, **2021**, 223.
- M. C. Rangel; F. M. Mayer; M. S. Carvalho; G. Saboia; A. M. de Andrade, Biomass, **2023**, 3.
- V. I. Ameh; O. O. Ayeleru; P. N. Nomngongo; I. M. Ramatsa, Waste Management Bulletin, **2024**, 2.
- J. Grams; A. Jankowska; J. Goscińska, Microporous and Mesoporous Materials, **2023**, 362.
- R. S. Kumar; S. Sivakumar; A. JOshuva; G. Deenadayalan; R. Vishnuvardhan, Energy, **2021**, 217.
- M. Huang; J. Xu; Z. Ma; Y. Yang; B. Zhou; C. Wu; J. Ye; C. Zhao; X. Liu; D. Chen; W. Zhang, Fuel processing Technology, **2021**, 216.
- F. M. Mayer, A. P. S. de Oliveira; D. L. de Oliveira Jr.; A. S. dos Santos; E. H. Tanabe; C. A. Zini; M. C. Rangel, J. Braz. Chem. Soc. **2024**, 35.
- F. M. Mayer; M. S. Carvalho, A. R. Mallmann; A. P. S. de Oliveira; D. Ruiz; A. C. S. Boeira; D. S. Lima, M. C. Rangel. Catalysis Today, **2025**, 449.
- Y. T. Cheng; J. Jae; J. Shi; Prof. W. Fan; Prof. G. W. Huber, Angewandte Chemie International Edition, **2011**, 51.
- G. Yang; J. Yang; D. Huang; W. Zhou; L. Yang; P. Lv; W. Yi; Y. Sun; B. Yan, New Journal of Chemistry, **2021**, 45.
- J. Xu; Y. Wen; D. Li; S. Zhang; Z. Han, H. Hu; L. Jin, Fuel, **2024**, 371.
- S. V. Aravind; G. Ahmed; N. Kishore, Results in Engineering, **2023**, 17.
- H. D. Kawale; N. Kishore, Renewable energy, **2021**, 173.
- ASTM D 5373, Annual Book of ASTM Standards, **1996**, 5, 453-456.
- D. Mohan; C. U. Pittman; P. H. Steele, Energy & Fuels, **2006**, 20.
- A. Demirbas, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2004**, 72.
- M. M. Pedroza; M. C. F. A. Gomes; E. C. S. Paz; A. L. Pedrosa; G. E. G. Vieira; J. E. M. Soares, Revista brasileira de Energias Renováveis, **2017**, 6, 184-207.
- M. Saeidi; M. Hamidzadeh; Research on chemical Intermediates, **2017**, 43.
- S. C. Patra; M. Vijay; Achyut K. Panda, International Journal of Ambient Energy, **2016**, 38.
- S. Altwasser; A. Raichle; Y. Traa; J. Weitkamp, Chem. Eng. Technol., **2004**, 27.
- V. de O. Rodrigues; J. G. Eon; A. C. Faro Jr, The Journal of Physical-Chemistry C, **2010**, 114.