

ESTUDO TERMOCATALÍTICO DO PAPEL TRATADO E HZSM COM ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA

Pedro F.A.C. Queiroz^{1,2*}, Marcio D.S. Araujo³, Ana B.A. Silva², Edjane F.B. Silva², Aruzza M.M. Araujo², Amanda D. Gondim², Valter J. Fernandes Jr.³, Antonio S. Araujo^{3,*}

¹Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 59078-970, Brasil. ²Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 59078-970, Brasil. ³Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN, 59078-970, Brasil

(*) Autores correspondentes: pedro.queiroz.103@ufrn.edu.br (P.A.F.C.Q.)

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho propõe uma abordagem inovadora para remoção de lignina e carbonato de cálcio via hidrólise ácida, visando isolar a celulose de resíduos de papel para co-pirólise catalítica com polipropileno (PP). A ZSM-5 foi modificada por ativação mecanoquímica com co-templates, resultando em aumento da área superficial (de 317 para 364 m²/g) e volume de poros (de 0,12 para 0,17 cm³/g), além de diminuição da cristalinidade relativa (73%). A pirólise térmica do papel isolado apresentou degradação máxima a 340 °C e energia de ativação média de 132,5 kJ/mol. Já o sistema PT+CAT reduziu essa energia para 122,5 kJ/mol, evidenciando a eficiência do catalisador. Os resultados destacam o potencial da metodologia para obtenção de bio-óleo melhorado com maior estabilidade térmica e menor formação de coque.

Palavras-chave: Ativação Mecanoquímica, Reciclagem Térmica, Biocombustíveis.

ABSTRACT - This work proposes an innovative approach for lignin and calcium carbonate removal via acid hydrolysis, aiming to isolate cellulose from paper waste for catalytic co-pyrolysis with polypropylene (PP). ZSM-5 was modified through mechanochemical activation with co-templates, resulting in increased surface area (from 317 to 364 m²/g), pore volume (from 0.12 to 0.17 cm³/g), and a reduction in relative crystallinity (73%). Thermal pyrolysis of treated paper showed a maximum degradation at 340 °C and an average activation energy of 132.5 kJ/mol. For the PT+CAT system, this value dropped to 122.5 kJ/mol, demonstrating catalytic efficiency. The results highlight the potential of this route for producing improved bio-oil with enhanced thermal stability and reduced coke formation.

Keywords: Mechanochemical Activation, Thermal Recycling, Biofuels.

Introdução

A crescente geração de resíduos de papel representa um desafio ambiental, agravado pela limitação de sua reciclagem e degradação. Paralelamente, a busca por alternativas aos combustíveis fósseis impulsiona o desenvolvimento de rotas sustentáveis, como a pirólise catalítica, capaz de converter resíduos lignocelulósicos em produtos energéticos. Após tratamento ácido, o papel torna-se uma fonte rica em celulose para essa aplicação, embora o bio-óleo obtido apresenta elevada acidez e instabilidade, exigindo aprimoramento.. (1-2).

Zeólitas hierárquicas, com diferentes tamanhos de poros, favorecem a difusão de moléculas volumosas e reduzem a formação de coque, superando limitações da ZSM-5 convencional.

Este trabalho avalia a pirólise catalítica de papel tratado e utilizando HZSM-5 modificada por ativação mecanoquímica, buscando otimizar o rendimento energético e a estabilidade do catalisador frente à desativação. (3-4).

Experimental

Materiais: Papel A4, polipropileno (PP) industrial, HCl (37%), NaOH, água destilada, NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 23, Zeolyst), CTAB e TPABr (Sigma-Aldrich).

Pré-tratamento do papel (PT): O papel foi fragmentado e pré-disperso em água destilada sob agitação (50 °C, 3 h), seco a 80 °C por 24 h. Em seguida, foi tratado com NaOH 2% (1 g/20 mL) a 50 °C por 1 h, lavado até pH neutro e seco. Posteriormente, submeteu-se à hidrólise ácida com HCl 3 M (1 g/40 mL) a 80 °C por 3 h. Após diluição com 300 mL de água, lavou-se, filtrou-se e secou-se a 50 °C por 12 h.

Ativação Mecanoquímica: A zeólita NH₄-ZSM-5 foi submetida à ativação mecanoquímica em moinho de bolas (20 min, razão 5:1 esferas:catalisador) com 10% (m/m) de TPABr e CTAB. Após moagem, o material foi lavado, seco e calcinado a 600 °C (1 h em N₂ + 4 h em ar). O catalisador final foi denominado MA-ZSM-5.

Estudo cinético: O estudo cinético foi conduzido com base nas análises TG/DTG das amostras PT e PT+CAT em diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40 °C/min). Os dados obtidos foram aplicados nos métodos

isoconversional Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), permitindo a obtenção de curvas lineares para diferentes graus de conversão (α) e a determinação da energia de ativação (E_a) em função da conversão. Esses resultados revelaram a influência do catalisador na redução da barreira energética do processo de degradação térmica.

Caracterizações:

As amostras foram caracterizadas por análise textural por adsorção/dessorção de N_2 (Micromeritics ASAP 2020). A análise térmica (TGA/DSC) foi realizada em atmosfera de N_2 (100 mL/min) com rampas de 10, 20 e 40 °C/min até 900 °C (TA Instruments SDT Q600).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os dados texturais do catalisador antes e após moagem. A ativação mecanoquímica promoveu um aumento na área superficial (de 365 para 395 m²/g), volume de microporos (de 0,10 para 0,11 cm³/g) e diâmetro médio dos poros (de 2,09 para 2,15 nm). Esses resultados indicam modificação significativa da estrutura, com ligeiro aumento na mesoporosidade e reestruturação dos poros, sem comprometimento da estrutura MFI (5).

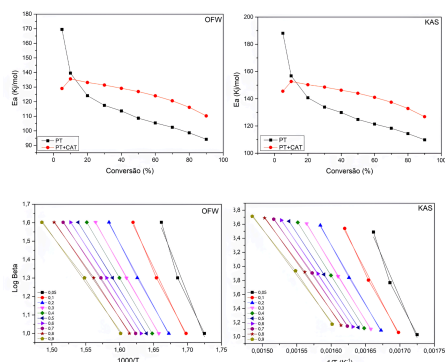


Figura 1. Estudo cinético pelo método OFW e KAS do PT e PT+CAT.

A Figura 1 apresenta a análise termogravimétrica (TG/DTG) do papel tratado (PT) e sua combinação com o catalisador MA-ZSM-5 foi realizada em diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40 °C/min). Para o PT, a principal perda de massa (~80%) ocorreu em torno de 340 °C, indicando a degradação predominante da celulose isolada. A adição do catalisador reduziu a temperatura inicial de degradação, mas aumentou as temperaturas máxima e final, sugerindo retenção de produtos craqueados nos poros da zeólita (6).

A partir do método de Ozawa-Flynn-Wall, a energia de ativação (E_a) foi calculada variando o grau de conversão (α = 0,05 a 0,9), com média de 132,5 kJ/mol para o PT e cerca de 122,5 kJ/mol para PT+CAT. Já pelo método de Kissinger, as energias de ativação foram de 190 kJ/mol para o PT e de 110 a 145 kJ/mol para PT+CAT, indicando efeito catalítico na redução da barreira energética do processo de degradação térmica (7-8).

Tabela 1. Adsorção/Dessorção de N_2 dos catalisadores com e sem ativação mecanoquímica

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_p (nm)
ZSM-5-0	365	0,10	0,092	2,09
MA-ZSM-5	395	0,11	0,10	2,15

Conclusões

A metodologia proposta permitiu isolar celulose a partir de papel tratado, resultando em material com alta área superficial e porosidade alterada. A ativação mecanoquímica da ZSM-5 reduziu a energia de ativação da pirólise (de 132,5 para 122,5 kJ/mol), favorecendo o craqueamento térmico e reduzindo a formação de coque. A combinação papel tratado com ZSM-5 modificada mostrou-se eficiente para produção de bio-óleo com maior valor energético.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, CAPES, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, LABPEMOL, LABPROBIO, 23^a CBCAT.

Referências

- Ansari, K. B.; Phukan, M. M.; Kumar, A.; Goud, V. V. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58 (35), 15838–15852. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01597>.
- Bhardwaj, G.; Kumar, M.; Mishra, P. K.; Dey, S. Biomass Convers. Biorefin. 2023, 13, 3087–3100. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01363-7>.
- Ghai, H.; Kumar, S.; Sharma, R.; Mandal, A. Energies 2022, 15 (11), 3942. <https://doi.org/10.3390/en15113942>.
- Ma, Y.; Wang, J.; Zhang, Y. J. Therm. Anal. Calorim. 2017, 129, 1225–1232. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6218-3>.
- Kadja, G. T. M.; Azhari, N. J.; Ilmi, T.; Mardiana, S. M. Microporous Mesoporous Mater. 2020, 308, 110456. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110456>.
- Nishu, N.; Liu, R.; Rahman, M. M.; Li, C.; Chai, M.; Sarker, M.; Wang, Y.; Cai, J. Bioresour. Technol. 2020, 307, 123208. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.041>.
- Souza, A. G.; Rocha, D. B.; Kanof, S.; Rosa, D. S. Resour. Conserv. Recycl. 2019, 143, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.12.031>.
- Vaezi, K.; Asadpour, G. Waste Biomass Valor. 2022, 13, 2035–2051. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01651-3>.