

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DE CATALISADORES BASEADOS EM ZEÓLITAS  
NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DOS VAPORES  
CONDENSÁVEIS DE PIRÓLISE DE FIBRAS DE MADEIRA DE  
MÉDIA DENSIDADE (MDF)**

FRANCIELI MARTINS MAYER

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 17 de dezembro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
TESE DE DOUTORADO

FRANCIELI MARTINS MAYER

**INFLUÊNCIA DE CATALISADORES BASEADOS EM ZEÓLITAS  
NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DOS VAPORES  
CONDENSÁVEIS DE PIRÓLISE DE FIBRAS DE MADEIRA DE  
MÉDIA DENSIDADE (MDF)**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini  
Orientadora

Porto Alegre, 17 de dezembro de 2019.

#### CIP - Catalogação na Publicação

Mayer, Francieli Martins  
Influência de catalisadores baseados em zeólitas na  
distribuição de produtos dos vapores condensáveis de  
pirólise de fibras de madeira de média densidade (MDF)  
/ Francieli Martins Mayer. -- 2020.  
160 f.  
Orientadora: Claudia Alcaraz Zini.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Fibras de madeira de média densidade. 2.  
Pirólise analítica. 3. Zeólita. 4. Cromatografia  
gasosa. I. Zini, Claudia Alcaraz, orient. II. Título.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2015 e dezembro de 2019, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Claudia Alcaraz Zini. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

---

Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe

---

Prof. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos  
Varela

---

Prof. Dr. Maria do Carmo Ruaro  
Peralba

---

Profa Dra Claudia Alcaraz Zini  
Orientadora

---

Doutoranda Francieli Martins Mayer

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, Geci e Telmo Mayer, pelo apoio incondicional, pelo incentivo diário e carinho. A eles dedico este trabalho.

À professora Dra. Claudia Alcaraz Zini pela orientação, confiança, incentivo, paciência e pelos ensinamentos diários durante todo o projeto.

Aos professores Dr. José Geraldo Pacheco (UFPE) e Dr. Eduardo Tanabe (UFSM) e seus alunos de doutorado Camila e Daliomar, respectivamente, pela oportunidade da realização dos experimentos no PY-GC/MS.

Aos professores Dr. Oscar Lopez-Perez (UFRGS), Dra Juliana Espindola (FURG) e Dra Maria do Carmo Rangel (IQ/UFRGS), juntamente com a aluna Ana Paula pela possibilidade de realização do trabalho com catalisadores zeolíticos e pelos ensinamentos na área de catálise.

Ao CETEMO pelo fornecimento da biomassa residual de MDF.

Ao Dr. Gildo Almeida da Silva (Embrapa) pela realização dos experimentos de biorremediação.

Ao professor Dr. Edilson Valmir Benvenuto pela colaboração nos experimentos de infravermelho.

À professora Dra. Elina Caramão e Dra Rosângela Jacques (IQ/UFRGS) pelo apoio e incentivo neste grupo de pesquisa.

Às colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) Janaína Barbará e Karine Nicolli pelo apoio, ajuda e amizade desde a minha chegada ao LAAO.

Aos demais colegas do LAAO, especialmente, à Camila Hoffmann e Cláudia Telles pela ajuda na parte experimental e amizade.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio financeiro.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela contribuição à minha formação e por fornecer suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, agradeço às todas as pessoas e também instituições de ensino que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **Trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na tese**

- 1- Mayer, F. M., Oliveira, A. P. S., Shiroywa, L. P., Tanabe, E. H., Rangel, M. C., Zini, C. A. Catalytic pyrolysis of pre-treated medium density fiberboard (MDF) using  $\beta$ -zeolite impregnated with nickel In: XVII Colacro, Aracajú, Brasil, 2019.
- 2- Mayer, F. M., Souza, C. T., Sarmiento, N. S., Oliveira Junior, D. L., Tanabe, E. H., Zini, C. A. Selectivity of a nanostructured oxide and of a bimetallic oxide as catalysts in the pyrolysis of medium-density fiberboard (MDF) In: XVII Colacro, Aracajú, Brazil, 2019.
- 3- Claudia A. Zini, Francieli M. Mayer, Ana Paula S. de Oliveira, Daliomar L. de Oliveira Júnior, Maria do Carmo Rangel, Claudia Telles de Souza, Daniel A. Bertuol, Eduardo H. Tanabe. Production of BTEX by analytical fast pyrolysis of medium-density fiberboard (MDF) residues using nickel impregnated  $\beta$ -zeolite. In: 43rd International Symposium on Capillary Chromatography and 16th Annual GCxGC Symposium, Texas, EUA, 2017.
- 4- Claudia A. Zini, Francieli M. Mayer, Camila M. Teixeira, Claudia T. de Souza, Juliana S. Espindola, Oscar W. Perez-Lopes, José G. A. Pacheco Filho. Catalytic fast pyrolysis of medium-density fiberboard (MDF) using metal-modified HZSM-5. In: 43rd International Symposium on Capillary Chromatography and 16th Annual GCxGC Symposium, Texas, EUA, 2017.
- 5- Mayer, F. M., Teixeira, C. M., Souza-Silva, E. A., Espindola, J. S., Trierweiler, J. O., Caramao, E. B., Pacheco Filho, J. G. A., Zini, C. A. Characterization of analytical fast pyrolysis vapors of medium-density fiberboard (MDF) using metal-modified HZSM-5. In: 41nd International Symposium on Capillary Chromatography and 14th Annual GCxGC Symposium, Texas, EUA, 2017.
- 6- Mayer, F. M.; Souza-Silva, E. A.; Caramão, E. B.; Zini, C. A. PDMS overcoated Solid Phase Micro Extraction Film in direct immersion mode for the Characterization of Phenols in Aqueous Phase Originated from residual biomass pyrolysis In: 40nd International Symposium On Capillary Chromatography and 13th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Itália, 2016.

## **Artigo Publicado**

- 1- Francieli Martins Mayer, Camila Maria Teixeira, José Geraldo Andrade Pacheco, Claudia Telles De Souza, Deiverti De Vila Bauer, Elina Bastos Caramão, Juliana da Silveira Espíndola, Jorge Otávio Trierweiler, Oscar William Perez Lopez, Claudia Alcaraz Zini. Characterization of analytical fast pyrolysis vapors of medium-density fiberboard (MDF) using metal-modified HZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 136, p. 87 - 95, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.019>

## **Artigo em etapa de elaboração**

2- Francieli Martins Mayer; Ana Paula Stelzer de Oliveira; Daliomar Lourenço de Oliveira Junior; Eduardo Hiromitsu Tanabe; Maria do Carmo Rangel; Claudia Alcaraz Zini. Nickel impregnated zeolyte- $\beta$  to production of BTEX in analytical fast pyrolysis of medium-density fiberboard (MDF). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiv
ABREVIACÕES.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT .....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Objetivo .....	22
1.2 Objetivos específicos .....	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	24
2.1 Fibras de madeira de média densidade (MDF) .....	24
2.2 Pirólise de biomassa .....	25
2.2.1 Pré-tratamento da biomassa.....	26
2.2.2 Pirólise catalítica.....	29
2.2.3 Catalisadores baseados em zeólita.....	31
2.2.4 Pirólise de MDF .....	39
2.3 Bio-óleo e suas aplicações.....	43
2.4 Caracterização dos vapores de pirólise por PY-GC/MS.....	45
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	47
3.1 Caracterização e preparação da biomassa .....	48
3.2 Pré-tratamento da biomassa residual de MDF .....	48
3.2.1 Biorremediação.....	49
3.2.2 Lavagem com água .....	51
3.3 Síntese e impregnação de HZSM-5 .....	52
3.4 Síntese e impregnação da zeólitas- $\beta$ .....	53
3.5 Caracterização dos catalisadores .....	54
3.5.1 Difração de Raios X (XRD).....	56
3.5.2 Emissão de raios X induzidos por feixe de prótons (PIXE).....	57
3.5.3 Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) .....	57
3.5.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (NH <sub>3</sub> -TPD).....	58
3.5.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (Py-FTIR).....	58
3.5.6 Análise textural .....	59



3.6	PY-GC/MS.....	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
4.1	HZSM-5.....	66
4.1.1	Caracterização da biomassa .....	66
4.1.2	Caracterização dos catalisadores de HZSM-5.....	68
4.1.2.1	Difração de Raios X.....	68
4.1.2.2	PIXE .....	69
4.1.2.3	Acidez dos catalisadores.....	72
4.1.3	Caracterização dos vapores de pirólise provenientes de resíduos de MDF de eucalipto e pinus por PY-GC/MS .....	74
4.1.4	Caracterização dos vapores de pirólise catalítica de E-MDF/Mel usando HZSM-5 impregnada com diferentes metais .....	78
4.1.4.1	HZSM-5 sintetizada e comercial.....	79
4.1.4.2	HZSM-5S impregnada com metais.....	83
4.2	Zeólita- $\beta$ .....	89
4.2.1	Pré-tratamento da biomassa de MDF.....	90
4.2.2	Caracterização dos catalisadores de H-beta .....	92
4.2.2.1	Difração de Raios X.....	93
4.2.2.2	Determinação da composição química.....	95
4.2.2.3	Caracterização textural.....	96
4.2.2.4	Acidez dos catalisadores.....	97
4.2.3	Caracterização dos vapores de pirólise provenientes de MDF pré-tratada por meio de PY-GC/MS .....	102
4.2.4	Caracterização dos vapores de pirólise catalítica de MDF tratada usando H-beta impregnada com níquel.....	106
5.	RESUMO DE RESULTADOS.....	113
6.	CONCLUSÕES.....	116
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	118
8.	REFERÊNCIAS .....	119
	APÊNDICE I .....	133
	APÊNDICE II .....	134

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.** Representação dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis. a) troca do cátion sódio por um cátion amônio b) tratamento térmico com liberação de amônia e formação do sítio ácido de Brönsted (Si-OH-Al) c) desidratação de sítio ácido de Brönsted para geração de sítio ácido de Lewis. Adaptado de Moreno et al.<sup>66</sup> ..... 32

**Figura 2.** Fluxograma do procedimento experimental. E-MDF e E-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *eucalyptus spp* com e sem revestimento melamínico. P-MDF/Mel e P-MDF: MDF residual de madeira de *pinus* com e sem revestimento melamínico. PY-GC/MS: pirolisador seguido de cromatógrafo a gás com detector de espectrometria de massas. HZSM-5 comercial (HZSM-5C), sintetizada (HZSM-5S) e impreganada com 5% dos metais cobalto (Co5S), ferro (Fe5S), nióbio (Nb5S), níquel (Ni5S) e zinco (Zn5S). H-beta sintetizada (H-β) e impregnada com 3 (Ni3-β) e 5% (Ni5-β) de níquel. MDF23, MDF80 e MDF100: resíduos de MDF submetidos a processo de lavagem à temperatura ambiente, 80 °C e à ebulição, respectivamente. MDF/LV1 e MDF/LV0: MDF residual submetida ao pré-tratamento com levedura, sendo MDF/LV0 a testemunha. CHN: análise elementar..... 47

**Figura 3.** Fluxograma de técnicas aplicadas à caracterização dos catalisadores. Parte I: catalisadores baseados em HZSM-5 sintetizada (HZSM-5S) e impreganada com 5% dos metais cobalto (Co5S), ferro (Fe5S), nióbio (Nb5S), níquel (Ni5S) e zinco (Zn5S). Parte II: H-beta sintetizada (H-β) e impregnada com 3 (Ni3-β) e 5% (Ni5-β) de níquel. XRD (Difração de raios X, do inglês: X-Ray Diffraction), PIXE (Emissão de raios X induzidos por feixe de prótons, do inglês: Proton Induced X-ray Emission); FAAS (espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês: flame atomic absorption spectrometry); NH<sub>3</sub>-TPD (dessorção de amônia à temperatura programada, do inglês: Ammonia temperature-programmed desorption); Py-FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina, do inglês: *Pyridine-adsorbed Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) ..... 55

<b>Figura 4.</b> Esquema do forno do micropirolisador contendo filamento de platina, tubo de quartzo com amostra delimitada por porções de lã de quartzo nas extremidades. Adaptado de Fréty et al. <sup>121</sup> .....	61
<b>Figura 5.</b> Foto do PY-GC/MS: micropirolisador (EGA/PY-3030D) conectado ao GC/MS. Em (a) <i>eco-cup</i> , (b) <i>eco-cup</i> conectado ao amostrador, (c) <i>eco-cup</i> conectado ao amostrador ao lado do micropirolisador e (d) amostrador na posição de injeção no micropirolisador acoplado ao GC/MS. ....	62
<b>Figura 6.</b> Curvas TG e DTG de (A) P-MDF e (B) P-MDF/Mel: MDF residual de madeira de <i>pinus</i> sem e com revestimento melamínico, respectivamente; (C) E-MDF e (D) E-MDF/Mel: MDF residual de madeira de <i>eucalyptus spp</i> sem e com revestimento melamínico.....	67
<b>Figura 7.</b> Padrões de difração de raios X para catalisadores sintetizados. HZSM-5S catalisador base e o símbolo do elemento seguido por "5S", como Co5S, Fe5S, Ni5S, Nb5S e Zn5S indicam o metal que foi impregnado na HZSM-5S. Regiões dos picos característicos da HZSM-5S estão ampliados em (B). Dois picos característicos em $2\theta = 7,9$ e $8,8^\circ$ e três picos entre $2\theta = 22,9$ a $24,4^\circ$ . Pico de difração correspondente a (●) NiO e à (◆) HZSM-5. ....	69
<b>Figura 8.</b> Comparação do perfil cromatográfico dos vapores de pirólise não-catalítica de (A) E-MDF: MDF residual de madeira de <i>eucalyptus spp</i> ; (B) E-MDF/Mel MDF residual de madeira de <i>eucalyptus spp</i> com revestimento melamínico; (C) P-MDF: MDF residual de madeira de <i>pinus</i> ; P-MDF/Mel: MDF residual de madeira de <i>pinus</i> com revestimento melamínico. Picos identificados: (27) guaiacol; (28) creosol; (34) <i>p</i> -vinilguaiacol; (36) siringol; (42) ( <i>E</i> )-isoeugenol. A numeração dos picos está de acordo com a Tabela AI do Apêndice II. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6. ....	75
<b>Figura 9.</b> Comparação do perfil cromatográfico dos vapores de (A) pirólise não-catalítica e catalítica de E-MDF/Mel usando (B) HZSM-5 comercial (HZSM-5C), (C) HZSM-5 sintetizada (HZSM-5S), (D) Co5S, (E) Fe5S, (F) Nb5S, (G) Ni5S e (H) Zn5S como catalisadores. O símbolo do metal seguido de 5S indica que a HZSM-5S foi sintetizada com 5% do metal indicado. Picos identificados: (1) benzeno; (2) tolueno; (3) <i>p</i> -xileno; (4) <i>o</i> -xileno; (5) etilbenzeno; (7) 1-etil-3-metil benzeno; (8) 1-etil-2-metil benzeno; (9) 1,2,4-trimetil benzeno; (12) 1,2-dietil benzeno; (27) guaiacol; (34) <i>p</i> -vinilguaiacol; (36) siringol; (42) ( <i>E</i> )-isoeugenol. A	

numeração dos picos está de acordo com a Tabela All do Apêndice II. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.....	81
<b>Figura 10.</b> Seletividade dos catalisadores baseados em HZSM-5 para os hidrocarbonetos aromáticos [benzeno, tolueno, xilenos, outros alquil benzenos (AO) e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)]. HZSM-5S (HZSM-5 sintetizada); HZSM-5S impregnada com cobalto (Co5S), ferro (Fe5S), nióbio (Nb5S), níquel (Ni5S) e zinco (Zn5S). Área (%) indica a área cromatográfica percentual de cada composto. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.....	85
<b>Figura 11.</b> Padrões de difração de raios X para os catalisadores H- $\beta$ , Ni3- $\beta$ e Ni5- $\beta$ . Picos de difração correspondentes às ( $\blacklozenge$ ) zeólitas- $\beta$ e ao NiO ( $\bullet$ ).....	94
<b>Figura 12.</b> Perfis de dessorção da amônia à temperatura programada (NH <sub>3</sub> -TPD) da H-beta sintetizada (H- $\beta$ ) e zeólitas- $\beta$ sintetizadas e impregnada com 3% (Ni3- $\beta$ ) e 5 % de níquel (Ni5- $\beta$ ); P1: picos referente aos sítios ácidos fracos; P2: sítios ácidos moderadamente fortes; P3: sítios ácidos fortes; TCD no eixo y diz respeito ao sinal do detector de condutividade térmica. Condições experimentais empregadas na obtenção destes dados estão descritas no item 3.5.4. ....	97
<b>Figura 13.</b> Espectros de FTIR obtidos após adsorção de piridina nos catalisadores H-beta sintetizada (H- $\beta$ ) e H-beta sintetizada e impregnada com 3% (Ni3- $\beta$ ) e 5% de níquel (Ni5- $\beta$ ). BAS: sítios ácidos de Brønsted; LAS: sítios ácidos de Lewis.....	100
<b>Figura 14.</b> Perfil cromatográfico dos vapores de (A) pirólise não catalítica e pirólise catalítica sobre (B) H- $\beta$ , (C) Ni3- $\beta$ , (D) Ni5- $\beta$ , usando MDF80 como biomassa. O símbolo do metal seguido do número indica que a H- $\beta$ foi sintetizada com 3 ou 5% de níquel. Picos identificados: (1) benzeno; (2) tolueno; (3) <i>p</i> -xileno/ <i>m</i> -xileno; (4) <i>o</i> -xileno; (5) etil benzeno; (9) 1,2,4 trimetilbenzeno; (15) dureno; (18) naftaleno; (19) 2-metil-naftaleno; (20) 1-metil-naftaleno; (34) 4-vinil-guaiacol; (36) siringol; (43) metóxi-eugenol; (57) 3,4-dimetóxi-acetofenona; (102) 1,2,3,5-tetrametil-benzeno; (106) pentametilbenzeno; (107) hexametil-benzeno; (141) derivado de açúcar; (144) álcool veratrol. A numeração dos picos está de acordo com a Tabela AIII do Apêndice II. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.....	104
<b>Figura 15.</b> Seletividade dos catalisadores baseados em H-beta aos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). H- $\beta$ : H-beta sintetizada; Ni3- $\beta$ : H- $\beta$	

impregnada com 3% de níquel; Ni5-β: H-β impregnada com 5% de níquel; Área (%) indica a área cromatográfica percentual de cada composto. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6..... 110

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Caracterização dos catalisadores HZSM-5C, HZSM-5S e HZSM-5S impregnado com metais (Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S): razão Si:Al e teor de metal impregnado (Item 3.5.2 – PIXE); quantidade total e distribuição dos sítios ácidos (Item 3.5.4 – NH <sub>3</sub> -TPD) e cristalinidade relativa (Item 3.5.1 – XRD).....	71
<b>Tabela 2.</b> Área cromatográfica percentual e distribuição geral das classes tentativamente identificadas nos vapores de pirólise convencional de resíduos de MDF. Parte experimental descrita na Item 3.6. ....	76
<b>Tabela 3.</b> Distribuição geral da área cromatográfica percentual das classes e subclasses tentativamente identificadas nos vapores de pirólise catalítica e não catalítica de E-MDF/Mel e redução estimada de coque. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.....	82
<b>Tabela 4.</b> Média e desvio padrão dos resultados da análise elementar das mostras submetidas aos pré-tratamentos com leveduras e lavagens com água, a diferentes temperaturas, bem como de uma amostra controle, expressos em percentual.....	90
<b>Tabela 5.</b> Composição química dos catalisadores baseados em H-beta sintetizada (H-β) e zeólitas-β sintetizadas e impregnada com 3% (Ni3-β) e 5 % de níquel (Ni5-β).....	95
<b>Tabela 6.</b> Análise textural dos catalisadores baseados em H-beta sintetizada (H-β) e zeólitas-β sintetizadas e impregnadas com 3% (Ni3-β) e 5 % de níquel (Ni5-β). ....	96
<b>Tabela 7.</b> Perfil ácido (quantidade total de sítios ácidos, distribuição da força ácida e temperatura máxima de dessorção) dos catalisadores H-beta sintetizada (H-β) e zeólitas-β sintetizadas e impregnada com 3% (Ni3-β) e 5 % de níquel (Ni5-β), determinados mediante os perfis das curvas de dessorção de amônia à temperatura programada - NH <sub>3</sub> -TPD (Item 3.5.4).....	99
<b>Tabela 8.</b> Área cromatográfica percentual e distribuição geral das classes tentativamente identificadas nos vapores de pirólise convencional e catalítica de resíduos de MDF80 usando catalisadores H-beta de partida (H-β) , zeólita impreganada com 3% de níquel (Ni3-β) e com 5% de níquel (Ni5-β). Parte experimental descrita na Item 3.6. ....	105

## ABREVIACÕES

**AH:** hidrocarbonetos aromáticos (do inglês, *Aromatic Hydrocarbons*)

**BAS:** sítio ácido de Brønsted (do inglês, *Brønsted acid site*)

**BET:** método de determinação de área específica desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller

**BJH:** método de determinação do volume de mesoporos e distribuição de tamanho de poros desenvolvido por Barret, Joyner and Halenda.

**BTEX:** benzeno, tolueno etilbenzeno e xileno

**BTX:** benzeno, tolueno e xileno

**CMIA:** Coleção de Microrganismos de Interesse Agroindustrial

**Co5S:** forma ácida da zeólita ZSM-5 sintetizada em laboratório e impreganada com 5% de cobalto

**DB-5:** coluna capilar cromatográfica cuja fase estacionária é composta de 5% fenil-metilpolisiloxano

**EGAPY:** análise de gases evoluídos/pirólise (do inglês, *Envolved Gas Analysis/Pyrolysis*)

**E-MDF/Mel:** idem E-MDF revestidos com melamina

**E-MDF:** resíduos de fibras de madeira de média densidade oriundos de eucalipto

**Fe5S:** forma ácida da zeólita ZSM-5 sintetizada em laboratório e impreganada com 5% de cobalto

**FF:** resina sintética de fenol-formaldeído

**FID:** detector de ionização em chama (do inglês, *Flame Ionization Detector*)

**FTIR:** espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

**GC:** cromatografia em fase gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*)

**HD:** chapas de fibras de alta densidade (do inglês: *Hardboard*) do inglês, *Hardboard*

**HZSM-5:** forma ácida da zeólita ZSM-5 do inglês: *Zeolite Socony Mobil-5*

**HZSM-5C:** forma ácida da zeólita ZSM-5, comercial

**HZSM-5S:** forma ácida da zeólita ZSM-5, sintetizada em laboratório

**H-beta:** forma ácida da zeólita beta

**H-β:** idem H-beta, sintetizada

**H-MOR:** forma ácida da zeólita modernita

**H-Y:** forma ácida da zeólita Y

**LAS:** sítio ácido de Lewis (do inglês, *Lewis acid site*)

**LTPRI:** índices de retenção com programação linear de temperatura [LTPRI do inglês *linear temperature programmed retention ind(ex) (ices)*]

**LV0:** idem E-MDF/Mel submetida a pré-tratamento com levedura

**LV1:** idem E-MDF/Mel submetida ao pré-tratamento com levedura *Pichia kluyveri*

**MAH:** hidrocarbonetos monoaromáticos (do inglês, *Monoaromatic Hydrocarbons*)

**MDF:** fibras de madeira de média densidade (do inglês, *Medium Density Fiberboard*)

**MDF23:** idem E-MDF/Mel submetidos a processo de lavagem à temperatura ambiente

**MDF80:** idem E-MDF/Mel submetidos a processo de lavagem a 80 °C

**MDF100:** idem E-MDF/Mel submetidos a processo de lavagem à ebulição

**MDP:** painéis de partículas de média densidade (do inglês, *Medium Density Particleboard*)

**MF:** resina sintética de melamina-formaldeído

**MS:** espectrometria de massas (do inglês, *Mass Spectrometry*)

**Nb5S:** forma ácida da zeólita ZSM-5 sintetizada em laboratório e impreganada com 5% de nióbio

**Ni5S:** forma ácida da zeólita ZSM-5 sintetizada em laboratório e impreganada com 5% de níquel

**NH<sub>3</sub>-TPD:** dessorção de amônia à temperatura programada (do inglês, *Amonium Temperature Programmed Desorption*)

**Ni3-β:** zeólita- β sintetizada e impregnada com 3% de níquel

**Ni5-β:** zeólita- β sintetizada e impregnada com 5% de níquel

**NIST:** Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*)

**OA:** outros alquil benzenos

**PAH:** hidrocarbonetos poliaromáticos (do inglês, *Polyaromatic Hydrocarbons*)

**PIXE:** emissão de raios X induzidos por feixe de prótons (do inglês, *Proton Induced X-ray Emission*)



**P-MDF/Mel:** idem P-MDF revestidos de melamina

**P-MDF:** resíduos de fibras de madeira de média densidade oriundos de pinus

**PY:** pirólise analítica

**Py-FTIR:** espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com adsorção de piridina (do inglês, *Pyridine-adsorbed Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

**PY-GC/MS:** pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (do inglês, *Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry*)

**RSD:** desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)

**SAR:** razão silício:alumínio

**SD:** desvio padrão (do inglês, *Standard Deviation*)

**TCD:** detector de condutividade térmica (do inglês, *Thermal Conductivity Detector*)

**TEM:** microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)

**TGA:** análise termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*)

**TG-FTIR:** analisador termogravimétrico acoplado a espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR, do inglês *Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

**UF:** resina sintética de ureia-formaldeído

**DRS:** espectroscopia de refletância difusa (do inglês, *diffuse reflectance spectroscopy*)

**XRD:** difração de raios X (do inglês, *X-ray Powder Diffraction*)

**Zn5S:** forma ácida da zeólita ZSM-5 sintetizada em laboratório e impreganada com 5% de zinco

## RESUMO

A alta produção mundial de resíduos de MDF representa uma preocupação devido as suas aplicações de baixo valor agregado, descarte incorreto e principalmente por seu potencial tóxico. O uso de catalisadores zeolíticos modificados com metais no processo de pirólise rápida se apresentou mais eficaz no aumento da conversão de MDF residual em compostos com maior valor agregado do que apenas o emprego de biomassa, sem catalisador ou mesmo com o catalisador original, não impregnado. O bio-óleo de MDF residual de madeira de eucalipto com revestimento melamínico (E-MDF/Mel) mostrou alto rendimento em compostos oxigenados e fenólicos. Dentre as alternativas para a remoção de compostos contendo nitrogênio, lavagem com água a 80 °C foi a mais eficiente (86,6% de remoção). Os catalisadores baseados em HZSM-5 sintetizados em laboratório promoveram a produção de hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH: 23,8 – 47,6%) e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH: 0,7 – 5,1%). O uso de Ni5S conduziu a uma maior seletividade a BTX (37,9%), seguido pelo Fe5S (31,4%) e ambos mostraram tendência de aumento da produção de MAH. O desempenho de Co5S e Nb5S foi semelhante ao da HZSM-5S e Zn5S alcançou rendimento inferior aos demais catalisadores (MAH: 23,8%). Os catalisadores impregnados com metais diminuíram o rendimento de PAH em relação à HZSM-5S. O uso de zeólitas- $\beta$  propiciou excelentes resultados na produção de hidrocarbonetos aromáticos (AH: 70,2 - 85,4%) durante a pirólise catalítica de MDF residual pré-tratada com água a 80 °C. Quando impregnada com níquel, a forma ácida da zeólita beta (H- $\beta$ ) apresentou melhor desempenho no que tange à seletividade aos compostos BTEX (23,5 a 39,3 e 38,7% das Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ , respectivamente, onde 3 e 5 indicam o percentual de níquel impregnado em H- $\beta$ ). A redução na área cromatográfica percentual de PAH, compostos indesejáveis devido a sua alta toxicidade, foi alcançada com catalisadores impregnados com níquel (36,7% a 11,1 e 15,9% para Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ , respectivamente). Dentre as zeólitas- $\beta$ , a Ni3- $\beta$  foi a melhor opção para a produção de bio-óleo seletivo para BTEX e com baixo teor de PAH. De maneira geral, a impregnação de determinados metais em catalisadores zeolíticos pode promover a melhora no desempenho do catalisador no que tange à seletividade para BTEX, redução de PAH e desoxigenação dos produtos de pirólise de MDF residual.

**Palavras chave:** Fibras de madeira de média densidade, Pirólise analítica, Zeólita, Cromatografia gasosa.

## ABSTRACT

The high production of MDF waste worldwide is a concern due to the low value applications, incorrect disposal and mainly because of its toxic potential. The use of metal in zeolite-based catalysts in fast pyrolysis was more effective in improving the conversion of MDF to higher value-added compounds than just the use of biomass or even with the non-impregnated catalyst. The residual MDF from melamine coated eucalyptus wood (E-MDF/Mel) led to high yields of oxygenated and phenolic compounds. Among the alternatives for the removal of nitrogen-containing compounds (lower temperatures for washing and fungi treatment), washing with water at 80 °C was the most efficient (86.6% % removal). HZSM-5S-based catalysts promoted the production of monoaromatic hydrocarbons (MAH: 23.8 – 47.6%) and polyaromatic hydrocarbons (PAH: 0.7 – 5.1%). The use of Ni5S led to higher BTX selectivity (37.9%), followed by Fe5S (31.4%) and both showed an upward trend in MAH production. The performance of Co5S and Nb5S was similar to that of HZSM-5S, while Zn5S showed lower yield than the other catalysts (MAH: 23.8%). The addition of metal in the catalysts decreased PAH yield over HZSM-5S. The use of  $\beta$ -zeolites provided high production of aromatic hydrocarbons (HA: 70.2 – 85.4%) during the catalytic pyrolysis of water-pre-treated residual MDF at 80°C. When impregnated with nickel, the acid form of  $\beta$ -zeolite (H-beta) was more selective for the production of BTEX mixtures (23.5 to 39.3 and 38.7% for Ni3- $\beta$  and Ni5- $\beta$ , respectively, where 3 and 5 indicate the percentage of nickel impregnated on the original catalyst). The reduction in PAH percentage chromatographic area, which are undesirable compounds due to their high toxicity, was also achieved over nickel impregnated catalysts (36.7% at 11.1 and 15.9% for Ni3- $\beta$  and Ni5- $\beta$ , respectively). Among the H-beta catalysts, Ni3- $\beta$  proved to be the best option for the production of a bio-oil with higher content of BTEX and lower in PAH in bio-oil. In general, the metal impregnation on zeolyte based catalysts improved the catalyst performance, providing higher selectivity to BTEX and reduction of desoxygenation and PAH content in pyrolytic liquid of residual MDF.

**Keywords:** Medium-density fiberboard, Analytical pyrolysis, Zeolyte, Gas chromatography

## 1. INTRODUÇÃO

O resíduo de MDF (do inglês, *Medium-Density Fiberboard*), proveniente da indústria moveleira, possui em sua composição os derivados lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina e, portanto, constitui-se em uma biomassa disponível, renovável e de baixo custo presente em todo o mundo.<sup>1-3</sup> Além disso, os resíduos de MDF apresentam um alto potencial de risco ambiental e sanitário, quando encaminhados para os destinos mais comuns, que são a incineração, aterros sanitários e camas de aviário. Estes riscos se devem à presença de diferentes compostos químicos adicionados na etapa de produção dos painéis, como por exemplo, resinas sintéticas do tipo ureia-formaldeído (UF), fenol-formaldeído (FF), melamina-formaldeído (MF), além de ceras e aglutinantes de madeira.<sup>3</sup> Esses, quando submetidos à combustão, podem produzir compostos tóxicos como, amônia, ácido cianídrico e isociânico.<sup>4,5</sup> A disposição deste material em aterros ou camas de aviário também implica na liberação de compostos voláteis tóxicos, como por exemplo formaldeído.<sup>6</sup> No Brasil, as principais matérias primas usadas para a produção de MDF são madeiras de *eucalyptus spp* ou *pinus spp*. O último relatório da Associação da Indústria Brasileira de Árvores (IBA, 2019) mostrou que o Brasil produziu 8,2 milhões de m<sup>3</sup> de painéis de madeira em 2018, um aumento de 2,8% na produção em relação ao ano anterior (2017). Com esses valores o Brasil permanece como oitavo produtor mundial, produzindo junto com os demais países 168,4 milhões de m<sup>3</sup> de painéis de madeira.<sup>7</sup> O aumento na demanda e produção reflete na quantidade de resíduos gerados, que representaram nos últimos cinco anos um total de 218 milhões de m<sup>3</sup> de resíduos de MDF gerados no mundo.<sup>8</sup> A busca por um destino ambientalmente correto, unido aos desafios do cenário energético mundial (esgotamento de combustível fóssil, mudanças climáticas, poluição ambiental),<sup>9</sup> fazem com que a utilização desses resíduos, como fonte de energia renovável, seja uma saída potencialmente viável, correta e promissora.<sup>10</sup>

A pirólise rápida catalítica é um processo promissor e efetivo na conversão da biomassa diretamente em combustíveis líquidos e/ou compostos da Química Fina.<sup>11-14</sup> O bio-óleo, produto líquido gerado pelo processo de pirólise convencional, é formado por dezenas de compostos pertencentes a

diferentes classes químicas, na sua grande maioria, compostos oxigenados, como água, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, compostos fenólicos e anidro-açúcares, o que implica em baixa estabilidade química e física do bio-óleo.<sup>15-17</sup> O uso de catalisadores é amplamente discutido na literatura científica, devido à vasta gama de materiais disponíveis que podem direcionar o rendimento e, principalmente, a natureza dos produtos formados, seja para características semelhantes aos combustíveis de transporte ou para classes químicas de interesse da indústria.<sup>18</sup> A produção de hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH, do inglês: *Monoaromatic Hydrocarbons*), especialmente benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (BTEX), através de fontes renováveis despertam grande interesse no meio científico, tendo em vista que, a produção desses compostos é feita basicamente através do craqueamento de derivados do petróleo. Os compostos BTEX são utilizados em diversos ramos da indústria, servindo como matéria-prima na produção de solventes, plásticos, detergente, produtos cosméticos, farmacêuticos, entre outros.<sup>19,20</sup> Assim, a produção de BTEX através de pirólise catalítica de biomassa residual é uma alternativa auspiciosa.

As zeólitas estão entre os catalisadores mais comumente utilizados nos processos de pirólise catalítica, devido a sua alta eficiência em reações como desidratação, craqueamento, polimerização, desoxigenação e aromatização, que resultam, principalmente, no aumento do rendimento de hidrocarbonetos aromáticos (AH do inglês: *Aromatic Hydrocarbons*).<sup>21,15,22</sup> A variedade de tipos de zeólitas [ZSM-5 (do inglês *Zeolite Socony Mobil-5*), beta, Y, modernita, etc] e a possibilidade de modificação e otimização de suas características tornam estes catalisadores ainda mais atrativos. A incorporação de metais, como os de transição, à estrutura das zeólitas visa modificar as características do catalisador zeolítico, principalmente, as características ácidas e buscar, com isso, condições ótimas para a produção de determinada classe de compostos. Atualmente, vários trabalhos utilizam HZSM-5 (forma ácida da ZSM-5) modificadas com metais (ferro, cobre, níquel, manganês, cobalto, etc) na pirólise catalítica de diferentes biomassas de origem lignocelulósica, na busca de maior eficiência do processo, dada a presença do catalisador.<sup>23-28</sup> As zeólitas do tipo H-beta (forma ácida da zeólita beta) também são alvo do mesmo tipo de estudo, embora o número de trabalhos apresentados na

literatura seja inferior, se comparado aqueles com HZSM-5. Contudo, a H-beta impregnadas com cobre, cobalto, óxido de zinco e magnésio também se mostraram promissoras no que tange ao rendimento em AH na pirólise do caule da *Fallopia japonica* (erva nativa da Ásia Oriental), madeira de eucalipto e no hidrocraqueamento de óleo combustível de pirólise.<sup>27,29,30</sup> A pirólise analítica (PY, do inglês *pyrolysis*) é uma ferramenta útil, rápida e segura para a investigação da influência de diferentes catalisadores na composição do bio-óleo antes mesmo do processo pirolítico em escala de bancada ou industrial.<sup>31-</sup>

34

Neste contexto, este trabalho abrange a caracterização dos vapores de pirólise catalítica de resíduos de MDF, por meio de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (PY-GC/MS do inglês: *Pyrolysis - Gas Chromatography with Mass Spectrometry*), em duas etapas; a primeira utilizando catalisadores baseados em HZSM-5 e a segunda com H-beta, ambos os materiais com metais incorporados. Para maior clareza, os resultados e discussão de cada uma destas etapas são apresentados em itens distintos do texto. Este é o primeiro relato sobre a caracterização de vapores condensáveis de resíduos de MDF submetidos à pirólise catalítica, na busca de produção de produtos químicos e biocombustíveis, através do emprego de catalisadores zeolíticos. A caracterização dos vapores de pirólises convencionais (= não-catalíticas) de variados (eucalipto e pinus com e sem cobertura melamínica) tipos de MDF residual e, ainda, o estudo de processos para a remoção de compostos contendo nitrogênio na biomassa também são abordadas neste trabalho.

## 1.1 Objetivo

Investigar a influência de catalisadores baseados em HZSM-5 e H-beta impregnadas com metais na distribuição dos produtos nos vapores de pirólise rápida de biomassa residual de MDF, através de PY-GC/MS.

## 1.2 Objetivos específicos

- Investigar o potencial de MDF residual, fabricada a partir de madeira de eucalipto e pinus com e sem revestimento melamínico, na produção de diferentes classes de compostos de interesse da indústria através da identificação e semi-quantificação dos vapores de pirólise analítica destes resíduos (PY-GC/MS);
- Sintetizar e caracterizar catalisadores baseados em HZSM-5 e impregnados com metais (cobalto, ferro, nióbio, níquel e zinco) através de emissão de raios X induzidos por feixe de prótons (PIXE do inglês: *Proton Induced X-ray Emission*), difração de raio X (XDR do inglês, *X-ray Powder Diffraction*) e dessorção de amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD do inglês, *Amonium Temperature Programmed Desorption*);
- Sintetizar e caracterizar (XRD, análise textural, análise química elementar e NH<sub>3</sub>-TPD) catalisadores baseados em H-beta e H-beta impregnadas com níquel;
- Avaliar qualitativa e semi-quantitativamente a composição dos vapores de pirólise catalítica de MDF residual usando HZSM-5 sintetizada, comercial e HZSM-5 sintetizada e impregnada com metais (Co, Fe, Nb, Ni e Zn) utilizando PY-GC/MS;
- Investigar os processos de remoção de compostos nitrogenados dos resíduos de E-MDF/Mel, onde E indica que o MDF foi feito a partir de madeira de eucalipto e Mel: cobertura de melamina sobre lâmina de MDF;
- Avaliar qualitativa e semi-quantitativamente a composição dos vapores de pirólise catalítica de MDF residual pré-tratada, usando H-beta e H-beta impregnada com níquel como catalisadores, utilizando PY-GC/MS
- Avaliar o efeito da impregnação de metais nos catalisadores baseados em zeólitas na sua seletividade à produção de MAH nos vapores pirolíticos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Fibras de madeira de média densidade (MDF)

A fabricação dos painéis de MDF consiste na compactação e aglutinação de fibras de madeira de *eucalyptus spp* ou *pinus spp*, através do uso de resinas sintéticas e ação conjunta de pressão e calor.<sup>8</sup> As resinas sintéticas comumente utilizadas são: ureia-formaldeído (UF), fenol-formaldeído (FF), melamina-formaldeído (MF). Além disso, os painéis de MDF podem conter diferentes aditivos (ceras e aglutinantes de madeira) que visam protegê-los contra umidade, fungos, etc.<sup>3</sup> Segundo a Associação da Indústria Brasileira de Árvores (IBA), o Brasil é o oitavo produtor mundial de painéis de madeira reconstituída, dos quais fazem parte, o MDF, juntamente, com os painéis de partículas de média densidade (MDP, do inglês: *Medium Density Particleboard*) e as chapas de fibras de alta densidade (HD, do inglês: *Hardboard*) e encerrou o ano de 2018 com 8,2 milhões de m<sup>3</sup> produzidos. A indústria moveleira conta ainda com a produção de painéis compensados, formados por lâminas de madeira coladas entre si e com os aglomerados de madeira (*Particle Boards*), produzidos a partir de uma mistura de resíduos de madeira (serragem e pó) e resina. O relatório do IBA relata ainda que, em 2018, os OITO primeiros países produtores fabricaram juntos 168,4 milhões de m<sup>3</sup>.<sup>7</sup> Sendo assim, é grande e crescente a quantidade de resíduos provenientes da fabricação de painéis de madeira e da indústria moveleira. A geração mundial de resíduos de MDF chegou a 218 milhões de m<sup>3</sup> nos últimos cinco anos.<sup>8</sup> No Rio Grande do Sul, embora dados mais atuais não estejam disponíveis, a estimativa de 2009 indicou uma geração mensal de cerca de 332 t de resíduos de MDF.<sup>35,36</sup>

O destino final destes resíduos é geralmente o aterro sanitário mas algumas vezes, são utilizados para a geração de energia (incineração) e camas de aviário, entre outros destinos, usos cujo valor agregado é baixo. Nenhuma dessas alternativas se configura como usos comercialmente aceitos para reutilização de MDF, pois não proporcionam um retorno financeiro razoável, além de não serem ambientalmente corretas.<sup>37</sup> Vale ressaltar que, esses resíduos, gerados durante a fabricação dos painéis de madeira e/ou originários



do descarte de móveis baseados em MDF apresentam risco potencial para saúde e meio ambiente. Isto porque, se submetidos à queima, podem produzir compostos tóxicos como, amônia, ácidos cianídrico e isociânico.<sup>4,5</sup> Além disso, é conhecida a liberação de formaldeído, composto carcinogênico, a partir de móveis e resíduos de MDF.<sup>6</sup> Desta forma, se fazem necessários estudos que busquem destinos econômico e ambientalmente corretos para os resíduos gerados. Atualmente, encontra-se na literatura científica, a descrição de alternativas ao descarte dos resíduos, publicadas por alguns pesquisadores, como a fabricação de celulose nanocristalina e produção de vigas laminadas a partir de resíduos de MDF. No entanto, o primeiro alcança um rendimento de extração de apenas 9% e o segundo depende do emprego de energia extra.<sup>37</sup>

## **2.2 Pirólise de biomassa**

A pirólise é um método de conversão termoquímica da biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio, onde três produtos principais são formados: líquido (bio-óleo bruto), sólido (bio-carvão) e gasoso (gases não-condensáveis). O rendimento de cada um desses produtos pode ser controlado através da otimização das condições experimentais do processo, como a temperatura de pirólise, tempo de residência, tipo de reator, natureza da biomassa, etc. Quando temperaturas baixas e longos tempos de residência do vapor em contato com a biomassa são empregados, são formados maiores proporções de carvão. O carvão obtido durante a pirólise contém altos níveis de carbono fixo e, também, pode conter sílica e cinzas. As temperaturas altas e os longos tempos de residência aumentam a conversão da biomassa em gás. Por outro lado, as temperaturas moderadas, em conjunto com tempos de residência inferiores a 2 s, geram maiores rendimentos do produto líquido, também conhecido como bio-óleo. Estes processos são chamados pirólise lenta ou carbonização, gaseificação e pirólise rápida, respectivamente. Ainda, classifica-se como pirólise intermediária quando são empregadas temperaturas em torno de 500 °C e tempos de residência do vapor de 10 a 30 s, sendo o bio-óleo o produto majoritário.<sup>18,38,39</sup>

A pirólise rápida tem ganhado especial atenção de pesquisadores pois é o método de conversão termoquímica da biomassa mais eficiente para a

produção de bio-óleo, que pode ser direcionado à produção de líquidos combustíveis e/ou químicos com alto valor agregado na indústria.<sup>38</sup> O bio-óleo bruto pode alcançar rendimentos de até 75 m/m % (rendimento com base nas massas de bio-óleo bruto e de biomassa seca), produto gasoso 13 m/m % e sólido 12 m/m %.<sup>11,12,18</sup> O bio-óleo bruto é um líquido escuro, com odor característico e formado por uma diversidade de compostos, que podem variar de acordo com o tipo de processo pirolítico e também com o tipo de biomassa utilizada. A simples adição de água ao bio-óleo bruto, se necessária, permite a obtenção de duas fases, a fase aquosa, rica em compostos fenólicos e aldeídos e fase orgânica, também chamada de bio-óleo.<sup>18</sup>

O produto líquido produzido pela pirólise convencional tem aplicação limitada, devido à presença majoritária de compostos contendo oxigênio e elevado teor de água, derivados da degradação da celulose, hemicelulose e lignina. A presença desses compostos torna o bio-óleo não compatível ao uso como combustível, devido à acidez elevada (pH 2 – 3), alta viscosidade, alta umidade, baixo poder calorífico (16,79 – 19 MJ/kg), corrosividade e instabilidade química durante a estocagem (repolimerização).<sup>21,40,41</sup> A complexidade do bio-óleo produzido pela pirólise convencional torna a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos desafiadora, fazendo-se necessária a aplicação de estratégias que visam o melhoramento (*upgrading*) do produto formado.

### **2.2.1 Pré-tratamento da biomassa**

A biomassa lignocelulósica é uma rede complexa formada, basicamente, por lignina, celulose e hemicelulose interligadas.<sup>42</sup> A característica recalcitrante da biomassa lignocelulósica torna necessária, e muitas vezes essencial, uma etapa de pré-tratamento que antecede o processo de conversão (termoquímico, hidrotermal e bioquímico) da biomassa em bio-combustíveis e/ou químicos. O pré-tratamento pode ser classificado como físico (moagem e densificação), químico (lavagem ácida, alcalina e com solventes orgânicos ou por oxidação ou com líquido iônico), térmico (secagem e torrefação) e biológico (enzimas, fungos, etc.). Ele tem como objetivo superar a recalcitrância e/ou remover a presença de compostos indesejáveis (por ex. metais alcalinos), com

o intuito de valorizar a biomassa e facilitar a seletividade relativamente aos produtos formados nos processos de conversão.<sup>43-49</sup> De maneira geral, a escolha do pré-tratamento ideal varia de acordo com o tipo de biomassa empregada, a etapa de valorização à qual será submetida, e também com o produto final almejado.<sup>47</sup>

O resíduo de MDF possui um alto teor de nitrogênio, devido ao uso de resina sintética (UF, FF, MF) na etapa de produção dos painéis e, também, revestimento melamínico na etapa de acabamento. O alto teor de compostos contendo nitrogênio é responsável pela formação de compostos tóxicos durante a pirólise do resíduo. O pré-tratamento da biomassa de MDF, com o intuito de remover os compostos contendo nitrogênio, apresenta-se como uma alternativa para tornar seguras as etapas posteriores e minimizar a toxicidade desse resíduo (MDF).

Na busca por uma etapa de pré-tratamento eficiente, rápida, simples, ambientalmente amigável e com baixo consumo de energia, os pré-tratamentos biológicos têm a vantagem de serem atóxicos, não gerarem resíduos e por isso, não agredirem o meio ambiente. Por outro lado, eles demandam longo tempo de incubação para alcançarem os resultados almejados.<sup>43,50</sup> O tratamento biológico é comum quando há a necessidade de remoção de compostos contendo nitrogênio em águas residuais domésticas, industriais e agrícolas, tendo como objetivo evitar eutrofização e poluição de ambientes aquáticos. Toyama et al.<sup>51</sup> estudaram a habilidade de quatro diferentes espécies de lentilhas de água na remoção de nitrogênio de águas residuais durante o período de quatro dias. As plantas foram eficazes na remoção de nitrogênio inorgânico total e a taxa de remoção variou de 43 – 95%. Ennabili et al.<sup>52</sup> iniciaram estudos com lentilhas de água (*Lemna gibba*) para o tratamento secundário de águas residuais urbanas em biorreatores, visando à assimilação de nitrogênio e fósforo da água residual. Os resultados demonstraram baixa assimilação de nitrogênio (13%) por parte das lentilhas de água, de forma que outros processos complementares se mostraram necessários.

Sabe-se que muitos microrganismos crescem em superfícies sólidas como concreto, fibra de vidro, plástico, papel de parede, compensado de madeira e madeira em geral.<sup>53</sup> Essa atividade microbiana, quando ocorre em ambientes fechados, pode ocasionar problemas de saúde dos mais variados,

dependendo do produto formado, das características individuais e do microrganismo. A atividade dos microrganismos pode também ser benéfica, uma vez que alguns deles exibem capacidade de atuar sobre compostos que são precursores de outros, promovendo a formação de substâncias aromáticas e degradando produtos tóxicos, assim como reduzindo a formação de agentes danosos à saúde. Assim, os microrganismos com tais atividades podem ser utilizados em benefício da tecnologia no processamento de materiais que contenham precursores que, durante a queima, resultem em produtos tóxicos, como é o caso do resíduo de MDF. A utilização de organismos vivos (microrganismos, fungos, algas, plantas) para reduzir/remover/remediar contaminações do meio ambiente é chamado de biorremediação.

Os tratamentos que envolvem etapas de lavagem (ácida e básica, água quente pressurizada) são comumente descritos na literatura, e tem como objetivo a separação dos componentes da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) para aumentar a taxa de conversão durante a pirólise.<sup>46</sup> Alguns estudos mostraram que a resina UF, utilizada para a fabricação dos painéis de MDF, é suscetível à hidrólise, o que resulta na liberação de formaldeído, composto considerado carcinogênico. O teor de UF extraída em água pode variar de acordo com as condições de fabricação da placa de MDF (quantidade de resina, tempo e temperatura de cura) e, por isso, muitas pesquisas foram desenvolvidas buscando o aprimoramento da etapa de cura avaliada através da quantidade de material extraído com água.<sup>6,54,55</sup> Grigsby et al.<sup>55</sup> estudaram a extratibilidade em água dos componentes da resina UF nos painéis de MDF e relacionaram os resultados à natureza da resina e ao seu processo de cura. De maneira geral, os resultados mostraram que entre 50 e 70% dos componentes da resina são extraídos com água numa faixa de temperatura de 20 °C a 60 °C, durante 24 h.

Embora a redução do teor de nitrogênio tenha alcançado resultado relativamente bom, em temperatura amena, espera-se que o aumento da temperatura remova com mais eficiência os compostos contendo nitrogênio, em menor tempo. A revisão da literatura científica dos últimos dez anos não indicou trabalhos que utilizem biorremediação, como pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para pirólise. No caso do pré-tratamento com água, as lavagens são descritas como testes para avaliar a extratibilidade das

resinas, mas em nenhum dos estudos o resíduo resultante foi submetido à pirólise.

### 2.2.2 Pirólise catalítica

Os processos de melhoramento (*upgrading*) são cruciais para promover a melhoria das propriedades do bio-óleo, pois são capazes de alterar a composição do produto líquido e a seletividade do processo de pirólise, de forma a direcioná-la para a formação de um bio-óleo com características semelhantes aos combustíveis convencionais ou então, para compostos que tenham valor na indústria química. O melhoramento do bio-óleo pode ser realizado através de craqueamento catalítico e hidrotreamento, bem como através de processos de extração (extração com solvente orgânico, fracionamento supercrítico de CO<sub>2</sub>, destilação molecular e extração aquosa de hidróxido de sódio).<sup>18,56,57</sup> Todos esses tratamentos envolvem uma etapa posterior ao processo de pirólise, ou seja, são aplicados ao bio-óleo bruto e por isso demandam mais tempo e investimento. Diante disso, as estratégias que objetivam produzir um bio-óleo de melhor qualidade, para evitar ou simplificar etapas adicionais, ganham destaque, como é o caso da pirólise catalítica.

O uso de catalisadores na pirólise rápida (pirólise rápida catalítica) é promissor e amplamente discutido na literatura científica, devido à vasta gama de catalisadores disponíveis. O catalisador pode ser misturado à biomassa no reator (pirólise catalítica *in-situ*) ou permanecer separado fisicamente e em contato apenas com os vapores de pirólise (pirólise catalítica *ex-situ*).<sup>57</sup> A pirólise catalítica pode ser aliada à otimização das condições do processo de pirólise como, tipo de reator, tipo de biomassa, pré-tratamento da biomassa (Item 2.2), temperatura, tempo de residência, razão catalisador/biomassa, etc, visto que, esses fatores desempenham um papel importante na qualidade e rendimento do produto final.<sup>56,58</sup>

A pirólise rápida catalítica tem o objetivo de melhorar a qualidade e estabilidade física e química do bio-óleo, tornando-o mais semelhante aos combustíveis de transporte, pela eliminação do oxigênio através das reações de desoxigenação e também pode objetivar a produção seletiva de compostos de maior valor agregado, em relação a biomassa original. Além disso, o uso de

catalisadores integrados ao sistema de pirólise evita tratamentos posteriores que possam aumentar o tempo de processamento e encarecer o produto final.<sup>13,14,56</sup> Todos estes fatos mostram claramente a importância de se buscar catalisadores de alto desempenho e seletividade, visto que estão diretamente ligados à viabilidade técnico-científica, econômica do desempenho das pirólises catalíticas de resíduos industriais e/ou agroflorestais.

Diversos estudos científicos abordaram diferentes classes de catalisadores que visam o melhoramento dos vapores gerados durante a pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica.<sup>56</sup> Algumas classes (óxidos metálicos, sais inorgânicos, etc) têm chamado a atenção dos pesquisadores por causa de sua alta eficiência na conversão de biomassa em produtos de maior valor agregado ou simplesmente por apresentarem uma seletividade diferenciada relativamente aos demais. Dentre estas classes, podem ser citados os óxidos metálicos, que se apresentam em grande diversidade de morfologia, composição, geralmente implicando em baixos custos e elevada eficiência.<sup>56,59,60</sup> O uso destes catalisadores tem alcançado resultados satisfatórios na redução do teor de compostos oxigenados como ácidos, aldeídos, derivados de açúcar, bem como no craqueamento de fenóis pesados gerando fenóis leves no bio-óleo derivado da pirólise de biomassas lignocelulósicas, como lignina kraft (produto oriundo do processo de produção da celulose),<sup>61</sup> madeira de álamo<sup>59</sup> e resíduos de pinhão manso.<sup>62</sup> Por outro lado, os óxidos metálicos também têm apresentado resultados promissores em reações de gaseificação e *syngas* rico em gás hidrogênio.<sup>60,63</sup> Contudo, os óxidos metálicos, apesar de sua já conhecida atividade catalítica, não são eficientes na produção de AH. Por outro lado, os catalisadores baseados em zeólitas são, sem dúvida, os materiais consagrados na literatura científica para a produção de AH e para a desoxigenação do bio-óleo.<sup>21</sup> O bom desempenho das zeólitas é resultado de uma série de características específicas, como elevada área superficial, estrutura de poro, sítios ativos, acidez e alto grau de estabilidade térmica e química.<sup>15,22</sup> A variedade de materiais disponíveis de características distintas, e a possibilidade de modificação na estrutura e acidez do material, fazem das zeólitas catalisadores promissores para diversos fins e, por isso, desempenham um papel muito importante na indústria química.

### 2.2.3 Catalisadores baseados em zeólita

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos tridimensionais constituídas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio. As inúmeras conexões tetraédricas possíveis resultam em poros de dimensões moleculares e com diferentes arquiteturas, dando origem a uma variedade de zeólitas com características distintas, produzidas através de variações do processo de síntese e pós síntese. As zeólitas são materiais microporosos. Seus microporos são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 \times 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 \times 8 \text{ \AA}$ ) ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ). A escolha do tamanho de microporo ideal pode determinar quais compostos vão se difundir na estrutura da zeólita. Devido a sua capacidade em classificar seletivamente as moléculas com base no tamanho dos seus canais, as zeólitas são também chamadas de peneiras moleculares.<sup>21,22,64,65</sup>

As zeólitas possuem dois tipos de sítios ácidos. Os sítios ácidos de Brönsted são os mais importantes centros catalíticos nas zeólitas, formados pela ligação de um próton ao átomo de oxigênio, que por sua vez está conectado ainda aos átomos vizinhos de silício e alumínio ( $\text{Si-OH-Al}$ ) que são parte da própria estrutura do material. Originalmente, quando um átomo tetravalente de silício é substituído pelo átomo trivalente de alumínio gera-se uma carga negativa, que é neutralizada por cátions alcalinos, chamados de cátions de compensação (por exemplo,  $\text{Na}^+$ ). A criação do sítio ácido de Brönsted se dá por reações de troca iônica com uma solução de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), onde o cátion de compensação ( $\text{Na}^+$ ) é substituído pelo cátion amônio. Quando submetida ao tratamento térmico ocorre a liberação de  $\text{NH}_3$ , dando origem ao sítio ácido de Brönsted ( $\text{Si-OH-Al}$ ) e resultando na zeólita na forma ácida.<sup>21</sup> A etapa de troca iônica para a geração do sítio ácido de Brönsted está representada na Figura 1. Os sítios ácido de Lewis, também representados na Figura 1, são aceptores de elétrons, resultantes do alumínio de baixa coordenação, formados após desidratação dos sítios ácidos de Brönsted em temperaturas acima de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>21,66</sup> A composição química das zeólitas e sua razão silício:alumínio (SAR) são propriedades importantes destes materiais e estão relacionadas à quantidade de sítios ácidos de Brönsted. Quanto menor o valor de SAR, mais alumínio está presente na

estrutura e maior a quantidade de sítios ácidos disponíveis, se esses estiverem na forma protonada (Si-OH-Al).<sup>67-69</sup>

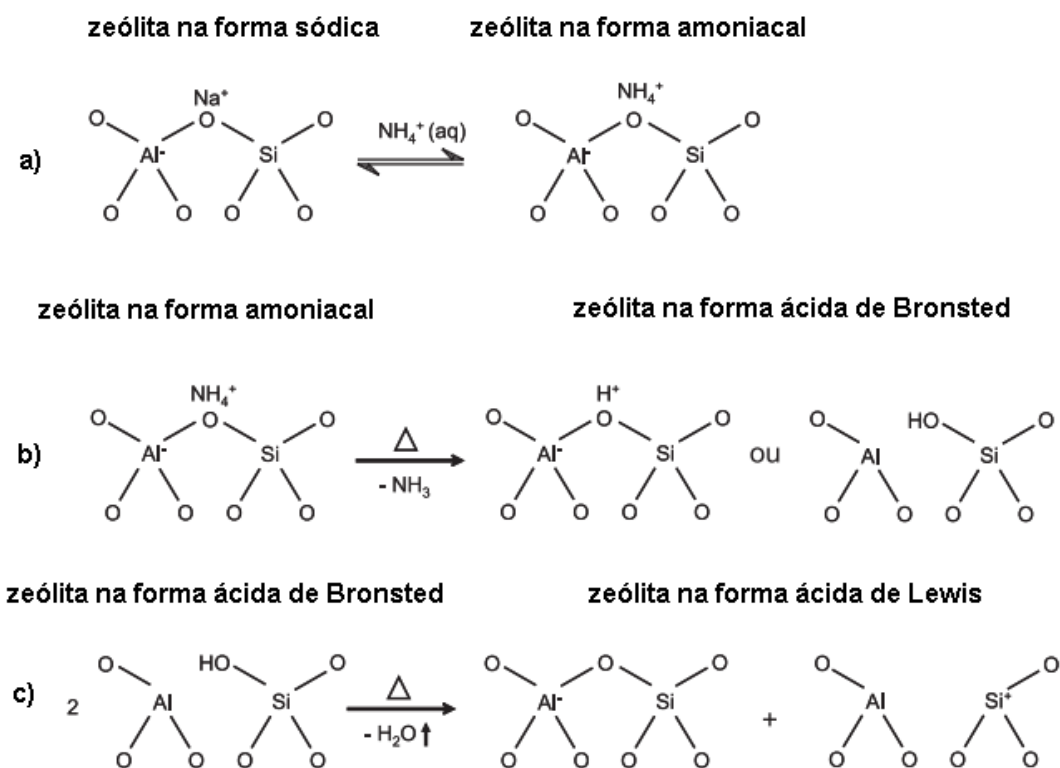


Figura 1. Representação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. a) troca do cátion sódio por um cátion amônio b) tratamento térmico com liberação de amônia e formação do sítio ácido de Brønsted (Si-OH-Al) c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis. Adaptado de Moreno et al.<sup>66</sup>

Na pirólise catalítica de biomassa, as zeólitas estão entre os catalisadores mais empregados, visto que apresentam maior eficiência e seletividade em determinadas reações orgânicas (desidratação, craqueamento, polimerização, desoxigenação e aromatização) e aumentam o rendimento em AH, tornando as características do bio-óleo mais próximas àquelas dos combustíveis de transporte. O bom desempenho destes catalisadores é resultado de uma série de características específicas, como alta área superficial, estrutura de poro, sítios ácidos ativos e alto grau de estabilidade térmica e química.<sup>15,22</sup> Dentre as principais zeólitas utilizadas no processo de pirólise, pode-se citar a HZSM-5, H-beta, H-MOR (forma ácida da zeólita modernita) e H-Y (forma ácida da zeólita Y) que, além de possuírem variados



tamanhos de poros, apresentam outras características distintas. As propriedades únicas de cada tipo de zeólita fazem com que a distribuição dos produtos gerados no processo de pirólise catalítica, por exemplo, seja distinto com cada grupo de zeólita utilizada no processo. Por exemplo, os poros maiores permitem maior difusão de compostos oxigenados volumosos derivados, principalmente, da degradação da lignina (compostos fenólicos) que representam 33% em peso da biomassa lignocelulósica. A possibilidade de maior difusão pode garantir maiores taxas de conversão catalítica.<sup>30,70</sup> No entanto, há uma facilidade na formação de hidrocarbonetos mais volumosos, como hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) que são precursores do coque.<sup>21,71,72</sup> O coque é um sólido carbonoso resultante da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos e é tipicamente composto por hidrocarbonetos pesados polimerizados. Devido à maior quantidade de hidrocarbonetos produzida dentro dos poros da zeólita durante a pirólise catalítica, há uma maior probabilidade de decomposição ou condensação de hidrocarbonetos, levando à formação de coque nos poros. A formação de coque no interior do sistema de poros pode bloquear o acesso aos mesmos, levando à eventual desativação do catalisador.<sup>68</sup>

Vários são os estudos que comparam a performance desses catalisadores (zeólitas) na pirólise de biomassas lignocelulósicas como celulose, lignina, madeira de pinus e eucalipto, caule de girassol, cedro, caule de macieira e *Fallopia japônica*, além de compostos modelo como 5-hidróximetilfulfural.<sup>30,72-76</sup> A zeólita do tipo HZSM-5 tem sido a mais estudada e discutida nos trabalhos científicos.<sup>21</sup> O tamanho do microporo da HZSM-5 varia de 5,3 a 5,6 Å. A aplicação desse catalisador no processo de pirólise tem mostrado resultados satisfatórios na conversão de compostos oxigenados a AH e, especialmente, alta seletividade aos MAH, como BTEX, entre outros benzenos alquil substituídos.<sup>21,65,77</sup> A H-beta possui poros de diâmetro maior do que a HZSM-5 (~6 × ~7 Å), que é uma característica importante dos catalisadores utilizados no processo de pirólise de biomassas lignocelulósicas, devido à melhora nos fenômenos de transferência de massa no interior do catalisador, levando a maiores taxas de conversão da biomassa, como abordado anteriormente. A H-beta tem sido empregada na pirólise catalítica de variadas biomassas, como lascas de madeira, caule de girassol, cedro, caule

de macieira, *Fallopia japônica*), celulose e lignina e, de maneira geral, apresentou alta atividade catalítica e tendência à formação de AH a partir da conversão de compostos oxigenados.<sup>27,30,73,75</sup>

Recentemente, Chaihad et al.<sup>75</sup> realizaram um estudo comparativo com as zeólitas do tipo HZSM-5, HY, H-beta durante a pirólise catalítica em leito fixo (500 °C e taxa de aquecimento de 1000 °C min<sup>-1</sup>) de quatro diferentes tipos de biomassas (caule de girassol, cedro, caule de macieira e *Fallopia japônica*) e obtiveram resultados que variaram de acordo com a biomassa utilizada. Embora todos os catalisadores tenham alcançado alta atividade catalítica, a zeólita-β resultou em uma conversão de 100% a AH no bio-óleo bruto com a biomassa de cedro e caule de girassol. No entanto, o mesmo catalisador com biomassa *Fallopia japônica* e caule de macieira apresentou taxas de conversão a AH bem inferiores (56,2 e 75,5%, respectivamente). A mesma variação ocorreu com os demais catalisadores. A HZSM-5 alcançou rendimento máximo de AH (98,5%) com a biomassa de caule de girassol e variou de 86,2 e 84,6% com as demais biomassas. No estudo de Liu et al.<sup>73</sup>, catalisadores com diferentes tamanhos de poros e acidez foram investigados durante a pirólise rápida catalítica de celulose, dentre eles HZSM-5 e zeólita-β. As zeólitas classificadas como portadoras de poros médios (HZSM-5) apresentaram o melhor desempenho catalítico na obtenção de hidrocarbonetos leves (BTEX e naftaleno), seguidas daquelas classificadas como de poros grandes (HY e zeólita-β). Os autores afirmaram que, apesar das zeólitas com poros grandes apresentarem excelente atividade catalítica no início do processo de pirólise, a força ácida, acidez total e o tamanho dos poros levaram à formação de compostos precursores de coque, que causaram a desativação do catalisador.

Nos últimos 10 anos, os pesquisadores têm intensificado a investigação sobre a incorporação de metais à estrutura das zeólitas, visando alterações nas características do catalisador de partida, de forma a influenciar na distribuição dos produtos, no rendimento do bio-óleo e na redução no teor de coque formado. Os metais incorporados através de métodos de impregnação ou troca iônica levam à alterações, principalmente, nas características ácidas do catalisador.<sup>78</sup> Esses catalisadores são comumente chamados de catalisadores bifuncionais devido à presença dos sítios ácidos, originários da zeólita

precursora ou de partida (zeólita usada como suporte para a modificação com metal) e também sítios metálicos (ou de óxidos metálicos), provenientes do metal modificado através de impregnação ou troca iônica. O metal pode estar presente na forma de óxido, resultado da impregnação com o sal correspondente (principalmente nitrato) e posterior tratamento térmico para sua decomposição, e também na forma reduzida. Para a obtenção da forma reduzida, o catalisador contendo o óxido metálico é tratado termicamente em atmosfera de hidrogênio.<sup>30,79,80</sup> Os catalisadores bifuncionais são comumente utilizados em processos de hidrocraqueamento onde desempenham a função de hidrogenar e craquear.<sup>81</sup>

A presença de espécies metálicas proporciona a presença de centros ácidos de Lewis nas zeólitas, enquanto que, os sítios ácidos de Brønsted são drasticamente reduzidos em decorrência da substituição do próton do sítio ácido de Brønsted por íons do metal.<sup>82</sup> No trabalho de Iliapoulou et al., a quantidade de sítios ácidos de Brønsted foi reduzida de 35 a 50% quando os metais níquel e cobalto foram impregnados em zeólita do tipo HZSM-5 (concentração de 1 e 5%). Quando a concentração dos metais subiu para 10%, a redução na quantidade de sítios ácidos de Brønsted chegou a 45 e 60% na HZSM-5 impregnada com níquel e cobalto, respectivamente. Por outro lado, a quantidade de sítios ácidos de Lewis aumentou de 30 a 60% com ambos os metais, devido à formação do óxido metálico correspondente, que atuou como centro ácido de Lewis. O mesmo comportamento foi percebido para H-beta após a impregnação de óxido de zinco e magnésio (10 m/m %). Os catalisadores foram empregados na pirólise catalítica de madeira de eucalipto em reator de leito fixo.<sup>30</sup>

Os metais de transição, em geral, tem sido amplamente empregados na produção de catalisadores bifuncionais.<sup>79,80</sup> Entre eles, destaca-se o níquel por promover reações de oligomerização, desidratação, hidrogenação/desidrogenação e abertura de anel, além de aumentar a estabilidade hidrotérmica do catalisador e implicar em baixo custo-benefício.<sup>79</sup> Os resultados alcançados, de maneira geral, mostram um aumento no rendimento de AH, bem como, na diminuição de compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e PAH na pirólise de variadas biomassas lignocelulósicas, como por exemplo, celulose, celobiose, lignina, madeira de

eucalipto, gramínea (*Panicum virgatum*), pinhão manso, biomassa lignocelulósica comercial, *Fallopia japonica*.<sup>19,23,26,27,30,83</sup> Na literatura, é possível encontrar uma variada combinação de zeólitas modificadas com metais, na sua forma reduzida ou não reduzida, e submetidas ao processo de pirólise catalítica de composto modelo ou biomassas. Alguns dos trabalhos encontrados usando zeólitas do tipo HZSM-5 e H-beta serão brevemente descritos a seguir.

Mulen & Boateng,<sup>23</sup> estudaram o efeito de HZMS-5 modificada com ferro (II) na pirólise de celulose, celobiose, lignina e gramínea (*Panicum virgatum*), usando PY-GC/MS. Os resultados apontaram que, de maneira geral, a produção de benzenos e naftalenos foi beneficiada com a modificação do catalisador. No entanto, a seletividade relativamente a compostos como o *p*-xileno, etilbenzeno e trimetilbenzeno diminuiu com a presença do metal. O mesmo metal (ferro) impregnado na HZSM-5 também foi investigado por Sun et al.<sup>83</sup> que descreveram um aumento no rendimento de MAH, em especial, BTEX na pirólise de serragem de madeira, via PY-GC/MS. O catalisador também reduziu a formação de PAH. Vichaphund et al.<sup>26</sup> modificaram catalisadores HZSM-5 com os metais cobalto, gálio, molibdênio, níquel e paládio, preparados através dos métodos de impregnação e troca iônica, os quais foram empregados na pirólise catalítica de resíduos de pinhão manso, usando um PY-GC/MS. Tolueno (32,6 – 49,1%) e xileno (20,4 –28,7%) foram os compostos majoritários, identificados durante a pirólise catalítica do resíduo. Ilipoulou et al.<sup>82</sup> estudaram os efeitos da impregnação dos metais níquel e cobalto em HZSM-5 na composição do bio-óleo de pirólise rápida catalítica de biomassa lignocelulósica comercial (marca Lignocel HBS 150-500). A qualidade do bio-óleo foi melhorada devido à redução do teor de compostos oxigenados. Os catalisadores impregnados com metais aumentaram o percentual de AH e fenóis em comparação à pirólise catalítica realizada com HZSM-5.

Gamliel et al.<sup>79</sup> compararam os produtos de pirólise catalítica de uma espécie híbrida de gramínea perene (*Miscanthus x giganteus*) usando HZSM-5 modificada com 3 e 5% óxido de níquel (NiO-HZSM-5) e também sua forma reduzida (Ni<sup>+</sup> e Ni<sup>2+</sup>), obtida após o tratamento térmico a 450 °C, em atmosfera de H<sub>2</sub> (Ni-HZSM-5), onde o estado de oxidação do níquel foi confirmado por

Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-visível (UV/vis-DRS do inglês: *diffuse reflectance spectroscopy*). O catalisador modificado com NiO foi mais seletivo para benzeno, alquil-benzenos e fenóis, enquanto que o HZSM-5 produziu mais indanos, naftalenos e PAH. O catalisador reduzido levou à produção de todos os compostos anteriores mas em uma quantidade inferior àquela do bio-óleo proveniente de pirólise com catalisadores com NiO e precursor.

Outros trabalhos relacionados à modificação de HZSM-5 com metais e que alcançaram melhora no desempenho do catalisador: HZSM-5 modificada com ferro na pirólise de celulose, celobiose, lignina e de um tipo de gramínea (*Panicum virgatum*),<sup>23</sup> bem como de, serragem de madeira<sup>83</sup> e casca de arroz;<sup>84</sup> HZSM-5 modificada com níquel, gálio e molibdênio na pirólise de resíduos de pinhão manso (*Jatropha curcas*);<sup>26</sup> níquel, cobalto, cobre e manganês na pirólise da lignina<sup>25</sup> e molibdênio e níquel com linhito Shengli.<sup>28</sup> Foi também descrito um catalisador baseado em nióbio, na forma de pentóxido de nióbio hidratado (HY-340, do inglês *hydrated niobium pentoxide*). Os resultados indicaram elevado desempenho na produção de alcanos por PY-GC/MS, a partir de lignina Kraft.<sup>85</sup> Também, as propriedades da HZSM-5 impregnada com diferentes teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram investigadas, mas nenhum teste de atividade catalítica foi realizado com estes materiais.<sup>86</sup>

A zeólita do tipo H-beta também tem sido alvo de estudos de impregnação de metais. Widayatno et al.<sup>27</sup> investigaram os efeitos, causados pela impregnação de cobre (0,25, 0,50, 1,00 e 3,0 m/m %) na zeólita-β, nos produtos de pirólise (600 °C) de *Fallopia japonica*, em reator de leito fixo. O bio-óleo bruto foi fracionado e a fração leve foi analisada por GC/MS. AH, especialmente BTEX, foram identificados quando do uso da zeólita-β e a produção destes compostos foi favorecida na medida em que este catalisador foi impregnado com cobre, atingindo rendimento máximo quando o teor de cobre foi de 0,5%. Os autores relataram também o aumento da área superficial e da quantidade de poros deste catalisador, bem como, variação nas características ácidas, que beneficiaram a formação de hidrocarbonetos quando o cobre (0,5%) foi impregnado na H-beta. No entanto, quando o teor de metal foi superior a 1,0%, ocorreu diminuição no rendimento de hidrocarbonetos. Os autores atribuíram este fenômeno à deposição de cobre

na superfície da zeólita, o que dificultaria a interação dos produtos primários de pirólise com os sítios catalíticos do material. Outros autores avaliaram a eficiência da H-beta impregnada com cobalto e molibdênio (razão molar de Co/Mo variando de 0,5 – 1,5%) no hidrocraqueamento seletivo de tetralina e óleo combustível de pirólise (fornecido por uma empresa Petroquímica aos pesquisadores Chineses) em MAH como BTX. O catalisador impregnado com ambos os metais e razão molar de (Co/Mo) 0,5 alcançou taxas de conversão de tetralina de 99,5% e rendimento de 62,6% de MAH, enquanto que a conversão de óleo combustível de pirólise foi de 99,1% e rendimento de 54,8% de MAH.<sup>29</sup> A H-beta e HZSM-5 impregnada com óxido de magnésio e zinco foram empregadas na pirólise rápida catalítica de madeira de eucalipto.<sup>30</sup>

Lee et al.<sup>87</sup> publicaram que H-beta impregnadas com níquel e tungstênio na forma reduzida apresentaram elevado desempenho na produção de BTEX a partir de 1-metil naftaleno, através de reações de abertura de anéis, enquanto que, o catalisador puro (H-beta) propiciou a formação de compostos originários de reações de isomerização (2-metil naftaleno), hidrocarbonetos pesados e apresentou a menor taxa de conversão dentre todos os catalisadores. Namchot et al.<sup>19</sup> avaliaram o poder de dessulfurização e o aumento do teor de MAH em bio-óleos obtidos a partir do uso de catalisadores baseados em zeólitas e impregnados com níquel (HZSM-5, H-MOR, HY e H-beta) na pirólise catalítica de resíduos de pneus. Todos os catalisadores impregnados promoveram a redução no teor de enxofre. A maior produção de MAH e a redução de PAH variaram a depender do suporte empregado na incorporação do metal. A HZSM-5 impregnada com níquel produziu um bio-óleo mais leve que aquele resultante da pirólise catalítica com H-beta impregnada com níquel. Os autores atribuíram esta diferença, principalmente, ao menor tamanho do poro da HZSM-5 se comparada à H-beta. A H-beta impregnada com níquel também tem sido empregada na oligomerização do etileno<sup>88</sup> e em reações de craqueamento térmico de polietileno para produção de líquido combustível, onde o catalisador modificado com 7% de níquel alcançou seletividade de até 68,7% para compostos pertencentes à gasolina (C5 – C12, principalmente AH) enquanto que, reduziu o teor de compostos pesados (C19 – C40).<sup>89</sup>

Os parágrafos anteriores descrevem uma vasta gama de aplicações de catalisadores baseados nas zeólitas HZSM-5 e H-beta impregnadas ou não

com metais como catalisadores em pirólises de vários materiais lignocelulósicos, em diferentes condições experimentais. Entretanto, não se tem registro do uso de qualquer destas classes de catalisadores na pirólise de resíduos de MDF. Além disso, até o presente momento, não há relatos sobre o uso de HZSM-5 impregnada com nióbio, nem de sua utilização como catalisador da pirólise de biomassa lignocelulósica.

#### **2.2.4 Pirólise de MDF**

A geração de resíduos de MDF é crescente na indústria moveleira, como abordado anteriormente. Fato esse que torna o estudo de alternativas de reaproveitamento e/ou destino final ambientalmente correto destes materiais algo de extrema importância. Os trabalhos relacionados ao tratamento térmico dos resíduos proveniente de placas de MDF são abordados com diferentes focos na literatura. Park et al.<sup>90</sup> usaram um reator de leito fluidizado em escala de laboratório (425 a 575 °C) para estudar a influência da temperatura na pirólise de resíduos de MDF e analisar os bio-óleos e produtos gasosos formados através de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS, do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detector*) e de GC com detector de condutividade térmica (GC-TCD, do inglês *Thermal Conductivity Detector*), respectivamente. Os resultados foram apresentados conforme a classificação química de cada composto presente no bio-óleo: ácidos, oxigenados, aromáticos, fenólicos, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos. A descrição individual de cada composto não foi apresentada pelos autores, sendo a identificação feita apenas através da comparação do espectro de massas experimental (MS) com aqueles do banco de dados da biblioteca NIST. As temperaturas mais altas de pirólise (575 °C) levaram a uma maior área percentual de compostos fenólicos e aromáticos, enquanto diminuíram a área percentual de ácidos e demais oxigenados. No entanto, o rendimento de bio-óleo bruto caiu drasticamente (~52 to ~35%), acompanhado pelo aumento da fase gasosa (~20 to ~37%). Sendo assim, a temperatura de 525 °C, em que foi obtido o máximo rendimento de bio-óleo (~52%), foi considerada a temperatura ótima.

A influência da temperatura de pirólise de resíduos de MDF e de aglomerados de madeira também foi investigada por Han et al.<sup>91</sup> usando PY-GC/MS (300, 400, 500 e 600°C). A temperatura de 500 °C foi considerada temperatura ótima (maior quantidade e área cromatográfica de compostos), na qual um número maior de compostos foi detectado. Nesta temperatura, o perfil cromatográfico dos resíduos foi semelhante e dezenove compostos foram identificados, através da comparação de seus espectros de massas com os que constam da literatura. Os compostos fenólicos resultantes da degradação de lignina, e considerados de alto valor agregado, foram os principais produtos destas pirólises e, dentre eles, foram detectados o guaiacol, metilguaiacol, vinilguaiacol e siringol. O fenol e os derivados do guaiacol e siringol também foram identificados no bio-óleo proveniente de madeira e de compósitos comerciais formados pela mistura de diferentes tipos de madeira, adesivos (fenol ou uréia-formaldeído) e outros aditivos (aglomerado, compensado e MDF).<sup>92</sup> Segundo os autores, os compensados foram fabricados usando madeira de meranti vermelho (espécie *S. Shorea siamensis*). Uma mistura de espécies de madeiras de folhosas (*hardwood*) e de coníferas (*softwood*) foi utilizada na fabricação dos aglomerados e o MDF foi feito a partir de madeiras cultivadas na região dos trópicos. O bio-óleo foi produzido em forno em escala de laboratório (taxa de aquecimento de 4°C min<sup>-1</sup>) e coletado em diferentes temperaturas (300; 300 – 400; 400 – 500 °C) e o rendimento máximo de compostos fenólicos foi alcançado na faixa de temperatura de 400 – 500 °C. O bio-óleo bruto gerado pela pirólise de compósitos comerciais de madeira (aglomerado, compensado e MDF) apresentou diferenças na composição química, quando comparado ao bio-óleo de madeira, as quais foram atribuídas à presença de adesivos e às diferentes espécies de madeira empregadas. De maneira geral, os bio-óleos brutos provenientes de compósitos comerciais de madeira com resina ureia-formaldeído apresentaram uma concentração relativa de compostos nitrogenados superior aqueles obtidos de madeira. Por outro lado, os bio-óleos resultantes de compósitos com resina fenol-formaldeído apresentaram concentração superior de aromáticos, especialmente, fenóis. O óleo bruto de pirólise obtido com compósitos de madeira apresentou atividade antifúngica maior do que aquele produzido nas mesmas condições de processo, mas usando madeira como biomassa.<sup>92</sup>



A pirólise de resíduos de MDF também foi conduzida em um reator piloto com rosca transportadora. Foi observado que o rendimento de bio-óleo bruto permaneceu constante a 450 °C (~27% em peso), mesmo com diferentes tempos de residência da biomassa (9, 15 e 34 min) e aumentou para 40%, quando uma temperatura mais alta foi empregada (600 °C), durante um tempo de residência de 34 min.<sup>35</sup> As propriedades físico-químicas do líquido pirolítico e do carvão foram determinadas e apenas produtos gasosos (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) foram identificados e caracterizados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (GC-TCD) e com detector de ionização de chama (GC-FID).<sup>35</sup>

Outros autores investigaram a influência da presença de resinas do tipo UF e FF nos resíduos pirolíticos (fase gasosa e bio-óleo) de MDF. Moreno & Font<sup>5</sup> utilizaram GC-FID e GC-TCD para identificar os compostos voláteis e GC/MS para identificar os compostos semi-voláteis da pirólise de madeira e resíduos de móveis de madeira (descrição dos resíduos não foi apresentado, mas eles contêm adesivos e aditivos em sua composição) usando um reator de quartzo horizontal em escala de laboratório entre 500 e 850 °C e tempo de residência de 4 – 6 s. Foram identificados 198 compostos semi-voláteis, classificados como hidrocarbonetos aromáticos, oxigenados, nitrogenados, hidrocarbonetos leves, hidrocarbonetos cíclicos, compostos heterocíclicos. A identificação de 16 hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH, do inglês: *Polyaromatic Hydrocarbons*) foi feita através de padrões deuterados e os demais compostos por similaridade do espectro de massas com os da base de dados (NIST). Foram empregados fatores de resposta de 16 padrões internos deuterados nas análises semiquantitativas destes compostos. As duas biomassas (madeira e resíduos de móveis de madeira) apresentaram rendimentos próximos em bio-óleo bruto. No entanto, os autores não aplicaram tratamento estatístico para avaliar a significância da diferença entre estes rendimentos. Os compostos nitrogenados (acetonitrila, 2-propenonitrila, pirrol e 2-metil piridina) foram identificados apenas na fração de semi-voláteis de resíduos de móveis de madeira (850 °C). Dentre os compostos voláteis presentes, o ácido cianídrico (HCN) foi identificado em todos os experimentos e a amônia (NH<sub>3</sub>) apresentou uma concentração superior nos experimentos conduzidos com resíduos de móveis, quando comparados àqueles com

madeira (pura, sem aditivos e recobrimentos). Os autores atribuíram essas diferenças à presença de resinas na composição de resíduos de móveis de madeira.

Chen et al.<sup>93</sup> estudaram a influência da resina UF no processo e nos produtos formados, durante a pirólise lenta (reator de leito fixo, com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de MDF, fibras de madeira e resina UF. Os gases de pirólise, detectados *on-line* por um analisador termogravimétrico acoplado a espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR, do inglês *Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), geraram um sinal com intensidade máxima em  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os principais produtos foram determinados através dos picos característicos no espectro: CO, CO<sub>2</sub>, ácido isocianico (HNCO) e NH<sub>3</sub>, sendo o HNCO, preferencialmente, formado na pirólise de MDF e resina UF. A presença de amidas (acetamida, N-metil acetamida, dimetil acetamida), piridina e pirrol no bio-óleo de MDF, analisado por GC/MS, foi a principal diferença entre os bio-óleos de MDF e fibras de madeira e está provavelmente relacionada à presença de compostos nitrogenados na MDF. Resultados semelhantes foram relatados pelo mesmo grupo de pesquisadores chineses, usando painel de madeira aglomerada, MDF, madeira e resina UF.<sup>4</sup>

Diversos trabalhos alertam para a geração de produtos tóxicos durante os processos térmicos, devido à presença de resinas sintéticas (UF e FF) e de revestimento melamínico (Mel) na biomassa. A grande quantidade de nitrogênio presente nas resinas é responsável pela produção de compostos como a amônia, ácido isocianico, ácidos cianídricos e óxidos nítricos.<sup>4,93–95</sup> Sendo assim, a geração de energia limpa a partir de resíduos que contém resina UF e/ou MF tem sido realizada em duas etapas. A primeira, pirólise à baixa temperatura ( $523\text{K}$ ), tem o objetivo de eliminar o nitrogênio da biomassa na forma de HCNO e NH<sub>3</sub> e obter um resíduo mais limpo, embora ainda com carga de nitrogênio.<sup>95–97</sup> A segunda etapa consiste em utilizar o resíduo gerado na primeira etapa, no processo de gaseificação e/ou pirólise a temperaturas elevadas ( $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ ) para a geração de gases combustíveis e carvão.<sup>98</sup> Apesar da eficiência, a pirólise em duas etapas tem gasto energético elevado e elimina gases tóxicos durante a primeira etapa.

De maneira geral, o resíduo de MDF apresenta-se como uma biomassa promissora e disponível para a produção de compostos fenólicos. Por outro lado, não foram encontrados relatos na literatura sobre o uso de catalisadores durante o processo de pirólise visando à valorização do produto líquido produzido.

### **2.3 Bio-óleo e suas aplicações**

O bio-óleo originário da pirólise da biomassa lignocelulósica é formado basicamente por compostos contendo oxigênio, como fenóis, cetonas, ésteres e derivados de açúcares, entre outros. A distribuição destes produtos depende de vários fatores, incluindo a biomassa empregada, as condições experimentais de pirólise e os melhoramentos aplicados ao bio-óleo, como o uso de catalisadores, dentre outros.<sup>99</sup> Os resíduos de madeira, em geral, apresentam um grande potencial para a geração de bio-óleo rico em compostos fenólicos (fenóis e fenóis de função mista) como metil e metóxi fenóis, siringóis e guaiacóis.<sup>57,91,100,101</sup> Em geral, os compostos fenólicos são utilizados na produção de compostos da Química Fina, fármacos e alimentos, na produção e processamento de resinas e na substituição parcial de resinas fenólicas.<sup>2,102,103</sup> Além disso, o bio-óleo proveniente da pirólise de compósitos da madeira (aglomerados, compensados e MDF) apresenta alta atividade antifúngica contra *T. versicolor* e *T. palustris*, sendo capaz de prevenir danos aos painéis de madeira por estes organismos.<sup>92</sup> Outros compostos que se destacam, devido ao alto valor agregado, são furfural, furanos, cetona e levoglucosano. O levoglucosano, anidro açúcar originário da degradação térmica da celulose e frequentemente encontrado no bio-óleo, tem grande importância em variados processos de síntese orgânica de ésteres, filmes adesivos, derivados de açúcares, produtos farmacêuticos e agentes tensoativos, entre outros.<sup>104</sup>

Como abordado anteriormente, etapas de melhoramento podem ser empregadas visando alteração da composição do bio-óleo, tornando-o semelhante aos combustíveis convencionais ou então, seletivo para compostos que tenham valor na indústria química, como aqueles citados anteriormente (fenóis, furanos, cetonas e derivados de açúcares).<sup>105</sup> A utilização de

catalisadores que promovem a desoxigenação do bio-óleo e aumento do teor de AH é amplamente buscado em pirólise catalítica, por exemplo.

Os AH são divididos em dois grupos principais, os MAH e PAH. Os compostos BTEX são considerados os principais compostos pertencentes à classe dos MAH e têm grande importância econômica na indústria química, pois são matérias-primas fundamentais na fabricação de solventes, plásticos, detergentes, borracha sintética, produtos cosméticos e farmacêuticos.<sup>19</sup> O *p*-xileno, em especial, é amplamente utilizado como matéria-prima industrial na produção de ácido tereftálico, que é usado para produzir tereftalato de polietileno (PET), empregado em aplicações comerciais, residenciais e de transporte. O tolueno é usado basicamente como matéria-prima na produção de benzeno, enquanto este é utilizado na produção de estireno, cumeno, anilina e ciclohexano.<sup>77</sup> Atualmente, a produção de BTEX ainda é oriunda, principalmente, do beneficiamento do petróleo.

Os AH estão presentes também nos líquidos combustíveis, embora a tendência mundial seja a redução dos teores desses compostos. Uma resolução publicada no dia 23 de janeiro de 2020 no Diário Oficial da União estabelece a especificação da gasolina de uso altomotivo em todo o território brasileiro. Essa resolução estabelece o limite máximo de 35% (volume) para o teor de AH na gasolina do tipo C (vendida em postos de combustíveis). Sendo que, a concentração máxima de benzeno é de 1% (volume).<sup>106</sup> A composição restante é formada por alcanos (4 – 8 %), alcenos (2 – 5 %), isoalcanos (25 – 40 %), cicloalcanos (3 – 7 %) e cicloalcenos (1 – 4 %).<sup>107,108</sup> O diesel também é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, nos quais 10 – 30% são AH,<sup>109</sup> enquanto a nafta (fração do óleo cru com ponto de ebulição entre 30 - 200 °C) é constituída basicamente de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>, sendo 5,6 % v/v de AH e 0,9% v/v de benzeno.<sup>107,109</sup>

Os PAH também têm aplicações como aditivo de combustíveis aromáticos ou na indústria (por exemplo, na fabricação de borracha, intermediário químico para a síntese de pesticidas e plásticos, etc.). O naftaleno é amplamente utilizado na indústria química na produção de inseticidas, lubrificantes, resinas e solventes. No entanto, esses compostos estão relacionados às potenciais atividades carcinogênicas, mutagênicas e

teratogênicas. Desta forma, a presença de PAH em combustíveis de transporte não é desejável, por representar riscos à saúde e ao meio ambiente.<sup>101,110,111</sup>

## **2.4 Caracterização dos vapores de pirólise por PY-GC/MS**

A pirólise como técnica analítica é uma importante ferramenta de caracterização dos produtos gerados pela pirólise do material lignocelulósico. No caso da PY-GC/MS, a biomassa é submetida ao tratamento térmico no pirolisador e os vapores de pirólise gerados são conduzidos, diretamente, ao GC/MS, onde ocorre a separação e identificação dos produtos deste processo. Os vapores de pirólise, também chamados de gases condensáveis de pirólise, são formados pelos produtos que darão origem ao bio-óleo bruto na pirólise em escala de bancada ou piloto.<sup>31,32,34</sup>

O emprego de PY-GC/MS resulta em uma série de vantagens, como por exemplo, o uso de pequenas quantidades de amostra (biomassa e catalisador), que permite a realização de vários experimentos, sob diversas condições operacionais (tipo de catalisador, razão catalisador/biomassa, temperatura de pirólise, etc), de forma simples e em curto espaço de tempo.<sup>33,112</sup> Na busca por compostos de interesse industrial e/ou bio-combustíveis, o uso de quantidades reduzidas de catalisador na pirólise analítica facilita a investigação de inúmeros tipos de catalisadores. A síntese laboratorial de novos catalisadores pode ser custosa, tanto em termos de tempo empregado, como de custo dos materiais precursores. O emprego de pequenas quantidades de amostra também minimiza os riscos de geração de produtos tóxicos e permite a caracterização dos produtos e o estudo de alternativas sem risco à saúde do analista e ao meio ambiente. Além disso, a análise dos vapores de pirólise possibilita um maior entendimento da função e do efeito de catalisadores na pirólise, permitindo prever a formação ou inibição de compostos de interesse industrial, como por exemplo, AH e compostos fenólicos, antes do processo de pirólise em escala laboratorial.

No contexto deste trabalho, todas essas vantagens associadas ao uso do PY-GC/MS foram importantes na pirólise de MDF, já que é previsível a formação dos compostos tóxicos durante a pirólise em escala de bancada ou piloto. Além disso, foi vantajoso o uso de pequenas quantidades de

catalisadores e biomassa. Isto porque muitos desses materiais possuem síntese elaborada, que demanda diversas etapas, o que torna difícil sua produção em grande quantidade, em escala laboratorial. Além disso, no caso de zeólitas modificadas, faz-se necessária uma etapa adicional de impregnação de metal, o que demanda tempo extra na preparação do catalisador.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 2 apresenta um fluxograma com a visão geral dos experimentos.

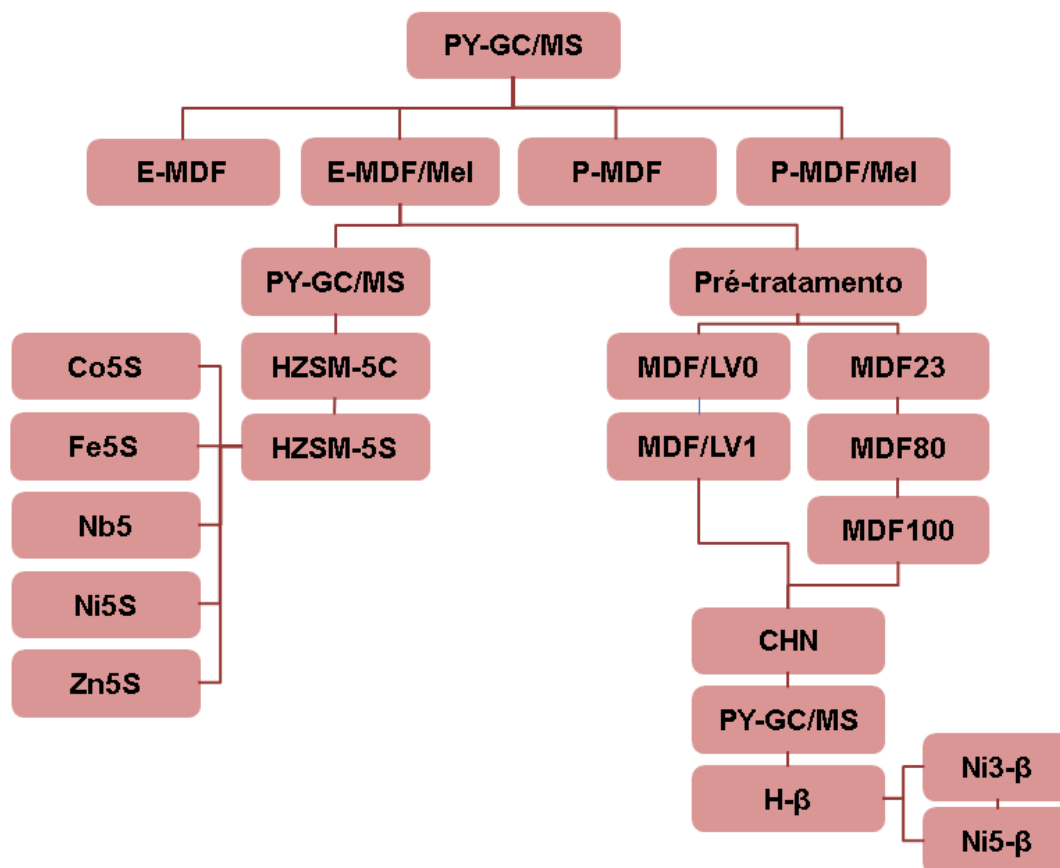


Figura 2. Fluxograma do procedimento experimental. E-MDF e E-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *eucalyptus spp* com e sem revestimento melamínico. P-MDF/Mel e P-MDF: MDF residual de madeira de *pinus* com e sem revestimento melamínico. PY-GC/MS: pirolisador seguido de cromatógrafo a gás com detector de espectrometria de massas. HZSM-5 comercial (HZSM-5C), sintetizada (HZSM-5S) e impregnada com 5% dos metais cobalto (Co5S), ferro (Fe5S), nióbio (Nb5S), níquel (Ni5S) e zinco (Zn5S). H-beta sintetizada (H-β) e impregnada com 3 (Ni3-β) e 5% (Ni5-β) de níquel. MDF23, MDF80 e MDF100: resíduos de MDF submetidos a processo de lavagem à temperatura ambiente, 80 °C e à ebulição, respectivamente. MDF/LV1 e MDF/LV0: MDF residual submetida ao pré-tratamento com levedura, sendo MDF/LV0 a testemunha. CHN: análise elementar.

### 3.1 Caracterização e preparação da biomassa

O MDF residual de madeira de *eucalyptus spp* (E-MDF), *pinus* (P-MDF) e MDF residual originária de ambas as madeiras, recoberto com revestimento melamínico (E-MDF/Mel e P-MDF/Mel) foram empregados como matéria prima no presente trabalho para geração de bio-óleo. As amostras foram fornecidas pelo Centro Tecnológico do Mobiliário (CETEMO), localizado na cidade de Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, Brasil. Segundo informações do CETEMO, as amostras, de maneira geral, eram compostas por 83,5% de madeira (100% *eucalyptus spp* ou 100% *pinus*), 9,0% de resina uréia/formaldeído (UF), 0,5% de parafina e 7,0% de água (umidade residual), e foram produzidas durante processo de usinagem em máquina fresadora (Rs 15, Invicta, Limeira, São Paulo, Brasil). A biomassa foi previamente peneirada, utilizando-se um conjunto de peneiras (Bertel, Caieiras, São Paulo, Brasil) e o tamanho de partículas empregado, em todos os processos de pirólise, ficou entre 0,25 a 0,17 mm (60 – 80 mesh).<sup>99</sup> As biomassas foram secas em estufa (mod. 315 SE, FANEM, São Paulo, Brasil) em temperatura de 110 °C até massa constante, para eliminar a umidade (aproximadamente 12 h).<sup>113</sup> As quatro amostras de MDF foram caracterizadas utilizando-se análise termogravimétrica (TGA, do inglês: *Thermogravimetic Analysis*), na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), onde 5 mg de biomassa foram aquecidas até à temperatura de 900 °C, usando-se uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e fluxo (20 mL min<sup>-1</sup>) de nitrogênio (99,998%, White Martins, Pernambuco, Brasil) em uma termobalança Perkin Elmer (modelo STA 6000, ANATECH, Amsterdam, Países Baixos).

### 3.2 Pré-tratamento da biomassa residual de MDF

A biomassa de resíduo de MDF, definida na primeira etapa deste trabalho (E-MDF/Mel), foi submetida a dois pré-tratamentos para a remoção de compostos contendo nitrogênio: a biorremediação e lavagem com água em diferentes temperaturas.



### 3.2.1 Biorremediação

A etapa de biorremediação foi desenvolvida no Laboratório de Microbiologia Aplicada da Embrapa Uva e Vinho (U&V), na cidade de Bento Gonçalves. Variadas espécies de leveduras da Coleção de Microrganismos de Interesse Agroindustrial (CMIA) da Embrapa foram avaliadas quanto à sua capacidade em reduzir a concentração de nitrogênio de MDF residual. A escolha das leveduras e a realização dos experimentos foram feitos pelo Dr. Gildo Almeida, especialista nesta área e responsável pela mesma, a Embrapa U&V. Todas as leveduras empregadas estão devidamente registradas no SisGen (Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado) sob número A603BA9. Foram empregadas as seguintes espécies da CMIA com registro no AleloMicro, sistema responsável pela gestão de dados e informações de microrganismos de coleções de referência e de trabalhos da Embrapa e instituições parceiras.<sup>114</sup>

1. *Aureobasidium pullulans* BRM 045931
2. *Candida akabanensis* BRM 042380
3. *Candida apicola* BRM 033353
4. *Candida azyma* BRM 042102
5. *Candida diversa* BRM 042371
6. *Hanseniaspora opuntiae* BRM 039627
7. *Hanseniaspora uvarum* BRM 039566
8. *Hanseniaspora vineae* BRM-033519
9. *Issatchenkia hanoiensis* BRM 042356
10. *Issatchenkia orientalis* BRM 041706
11. *Issatchenkia terricola* BRM 039628
12. *Kodamaea ohmeri* BRM 039728
13. *Lodderomyces elongisporus* BRM 044588
14. *Metschnikowia pulcherrima* BRM 043504
15. *Meyerozyma guilliermondii* BRM 043840
16. *Papilliotrema laurentii* BRM 045933
17. *Pichia fermentans* BRM 046441

18. *Pichia galeiformis* BRM 043535
19. *Pichia kluyveri* BRM 028949
20. *Pichia membranifaciens* BRM 033463
21. *Pichia myanmarensis* BRM 042438
22. *Pichia occidentalis* BRM 045915
23. *Saccharomyces cerevisiae* BRM 004687
24. *Saccharomyces cerevisiae* BRM 045121
25. *Saccharomycopsis crataegensis* BRM 039614
26. *Saccharomycopsis vini* BRM 044584
27. *Sporidiobolus pararoseus* BRM 028959
28. *Starmerella bacillaris* BRM 042936
29. *Yarrowia lipolytica* BRM 042933
30. *Zygoascus meyeræ* BRM 033378
31. *Zygosaccharomyces bailii* BRM 033408
32. *Zygosaccharomyces bisporus* BRM 045918

A triagem das linhagens foi efetuada, primeiramente, por meio de prova de assimilação de nitrogênio (auxanograma) em meio sólido, seguindo procedimentos definidos por Van Rij<sup>115</sup> e Barnett et al.,<sup>116</sup> tendo o MDF residual como fonte de nitrogênio. As placas de Petri foram incubadas a 25 °C e a leitura foi feita a cada 24 h. A linhagem que apresentou, neste teste, zona de crescimento (leitura visual), foi submetida à nova avaliação por meio de um novo auxanograma em meio líquido, segundo Van Rij<sup>115</sup> e Barnett et al.,<sup>116</sup> tendo o MDF residual como única fonte de nitrogênio. Uma alíquota de 100 µL de uma suspensão de células, contendo 10<sup>7</sup> cél.mL<sup>-1</sup> foi transferida para o meio líquido e incubada a 25 °C em agitador rotativo Psychrotherm (New Brunswick, EUA), a uma rotação de 150 rpm, durante 8 dias. O conteúdo foi centrifugado a 10000 × G (força centrífuga aplicada é 10000 vezes maior que a força gravitacional da Terra, G). O precipitado, contendo o MDF tratado, foi lavado com água desionizada para a total remoção das células de levedura. O MDF (LV0) que não foi submetido à ação da levedura foi tomado como testemunha. O precipitado foi submetido à secagem, à temperatura ambiente e assim acondicionado para análise química (CHN). As análises de CHN foram efetuadas em triplicata em um analisador elementar CHN (modelo PE 2400,

series II, Perkin Elmer, Norwalk, EUA). A análise de variância e a comparação das médias foram feitas por teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

### **3.2.2 Lavagem com água**

O MDF residual proveniente de madeira de eucalipto e recoberto com revestimento melamínico (E-MDF/Mel) foi submetida a três processos de lavagem com água destilada.<sup>54,55</sup> Primeiramente, 3 g de biomassa de MDF foram colocadas em três béqueres de 500 mL de capacidade, com 200 mL de água destilada. A mistura água/biomassa do primeiro béquer foi submetida à agitação durante 24 h, em temperatura ambiente (temperatura da sala ~23 °C) em uma chapa de agitação (mod. RH basic 2, IKA, São Paulo, Brasil) e a amostra resultante deste tratamento foi denominada MDF23. A mistura contida no segundo béquer foi levada à agitação por 3 h, a uma temperatura de 80 °C (monitoramento da temperatura por termômetro) e chamada de MDF80. A mistura água/resíduo de MDF do terceiro béquer foi submetida à ebulição por 2 h e denominada de MDF100. Nos dois últimos casos, fez-se o controle e reposição com água previamente aquecida, devido à evaporação da mesma. Após a realização dos processos de lavagem, as biomassas foram filtradas em papel filtro qualitativo, secas em estufa a 110 °C (mod. 315 SE, FANEM) até massa constante (aproximadamente 12 h).<sup>113</sup> Posteriormente, foram peneiradas para obtenção de partículas com diâmetros no intervalo de 0,43 a 0,25 mm (40 - 60 mesh), utilizando-se um conjunto de peneiras (Bertel). Após ser submetida ao pré-tratamento, a biomassa adquiriu novo aspecto físico e o intervalo de diâmetros de partículas foi alterado se comparado ao Item 3.1. Todos os processos (MDF23, MDF80 e MDF100) foram realizados em triplicata. Uma amostra de E-MDF/Mel foi submetida à análise elementar (modelo PE 2400, series II, Perkin Elmer) antes da efetivação dos processos de lavagem, passando a ser a amostra controle (MDF) para comparação do teor de nitrogênio original da biomassa relativamente ao teor de nitrogênio após cada processo de lavagem.

### 3.3 Síntese e impregnação de HZSM-5

A síntese e impregnação das zeólitas do tipo HZSM-5 foram realizadas em parceria com o Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, através de colaboração com a Professora Juliana da Silveira Espindola e Professor Oscar William Perez-Lopez.

A síntese hidrotermal da zeólita do tipo ZSM-5 seguiu o método descrito por Foletto *et al.*<sup>38</sup> Preparou-se o hidrogel utilizando sílica Aerosil 380 (Degussa, Hesse, Alemanha), sulfato de alumínio hidratado (Riedel de Haem, Saint Louis, Estados Unidos), *n*-butilamina (Vetec, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil), hidróxido de sódio (Vetec), sulfato de sódio (Vetec) e água desionizada. A composição do gel em razão molar foi  $40\text{Na}_2\text{O}:60\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:4000\text{H}_2\text{O}$  e a razão de *n*-butilamina para  $\text{SiO}_2$  foi de 0,3. O hidrogel foi mantido a 40 °C por 48 h para envelhecimento e então, o gel resultante foi transferido para uma autoclave e mantido a 170 °C, por 48 h. O material sólido obtido foi filtrado a vácuo, lavado e seco em estufa a 80 °C por uma noite e, posteriormente, calcinado sob fluxo de ar a 600 °C, por 6 h. Para obtenção da ZSM-5 na forma ácida (HZSM-5), submeteu-se a amostra ao processo de troca iônica com uma solução de nitrato de amônio a 80 °C, sob agitação constante, por 2 h. A amostra foi então filtrada, lavada, seca e calcinada sob fluxo de ar a 600 °C, por 2 h. A estrutura da HZSM-5 sintetizada foi confirmada por difração de raios X e denominada como HZSM-5S (S indica que a zeólita foi sintetizada).

Na obtenção das HZSM-5S modificadas com metais (cobalto, ferro, nióbio, níquel e zinco), a zeólita sintetizada na etapa anterior foi submetida à impregnação por via úmida, com nitrato de níquel (Vetec), nitrato de ferro (Vetec), oxalato de nióbio (CBMM, Araxá, Minas Gerais, Brasil), nitrato de níquel (Synth, São Paulo, Brasil) e nitrato de zinco (Synth). As impregnações foram conduzidas em temperatura ambiente, por 4 h, sob agitação constante. A concentração das soluções foram ajustadas para uma carga final de metal na HZSM-5S de 5 m/m % (teor do metal 5% massa de metal/massa de HZSM-5 seco). As amostras foram secas a 80 °C, durante uma noite e calcinadas sob fluxo de ar a 600 °C, por 2 h. Depois de serem submetidas ao processo de impregnação, as zeólitas foram designadas pela sigla do metal impregnado

seguido do número 5 (teor do metal 5% massa de metal/massa seca de HZSM-5) e da letra S (sintetizada): Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S.

A zeólita comercial na forma ácida foi obtida por meio da decomposição térmica da NH<sub>4</sub>ZSM-5 (forma básica, CBV 3024, Zeolyst, Pensilvânia, EUA) em forno tipo mufla a 600 °C, por 6 h, para formar a HZSM-5C (onde C indica que a zeólita é comercial).

### 3.4 Síntese e impregnação da zeólitas-β

A síntese das zeólitas-β foi feita em colaboração com o Laboratório de Reatividade Catalítica do Instituto de Química da UFRGS, em colaboração com a Professora Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

O procedimento de síntese seguiu o método publicado por Vaudry et al.<sup>117</sup> e utilizou sílica comercial Aerosil 200 (Degussa). O gel foi preparado diretamente em autoclave, através da dissolução de 0,2143 g de aluminato de sódio (99,5%, Riedel de Haem) e 0,0334 g de hidróxido de sódio (Labsynth Produtos para Laboratório Ltda, São Paulo, Brasil) em 5,6058 g de água. Em seguida, 5,8821 g do agente direcionador, o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, do inglês *tetraethylammonium hydroxide*, Sigma Aldrich, Saint Louis, Estados Unidos) foi adicionado à mistura e a solução foi homogeneizada. A adição de 3 g de sílica comercial Aerosil 200 foi realizada lentamente em pequenas porções. O gel (1,5 Na<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:30 SiO<sub>2</sub>:8,4 TEOH:315 H<sub>2</sub>O), obtido foi mantido sob tratamento térmico a 150 °C, por 48 h. O pH do gel foi ajustado entre 9 – 9,5 com uma solução de ácido acético (Qeel Indústrias Químicas, São Paulo, Brasil) e centrifugado. O gel foi lavado com água desionizada e centrifugado novamente, por três vezes. Posteriormente, foi seco a 60 °C por 24 h, e então, calcinado a 550 °C por 6 h, obtendo-se a H-beta na forma sódica. Esta foi submetida à troca iônica com uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> (50 mL.g<sup>-1</sup> de sólido) de cloreto de amônio (Synth) a 80 °C por 3 h. Após três processos sucessivos de troca iônica, as amostras foram calcinadas a 550 °C por 3 h a uma taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>. Obteve-se, assim, a H-beta na forma protônica, denominada H-β.

A H-β obtida foi submetida ao processo de impregnação por via úmida com uma solução de cloreto de níquel (Synth). A concentração das soluções

foram ajustadas para uma carga final de metal na H- $\beta$  de 3 e 5 m/m % de níquel (teor do metal 3 e 5% massa de metal/massa de H- $\beta$  seco). As amostras foram secas a 110 °C por 24 h e posteriormente aquecida (2 °C min<sup>-1</sup>) até 550 °C, por 5 h. Os catalisadores obtidos após impregnação foram denominados Ni3- $\beta$  (H- $\beta$  impregnada com 3% de níquel) e Ni5- $\beta$  (H- $\beta$  impregnada com 5% de níquel).

### **3.5 Caracterização dos catalisadores**

Os catalisadores sintetizados e impregnados foram caracterizados. A Figura 3 apresenta um fluxograma com as técnicas utilizadas na etapa de caracterização dos catalisadores baseados em HZSM-5 (Parte I) e baseados em zeólita- $\beta$  (Parte II).

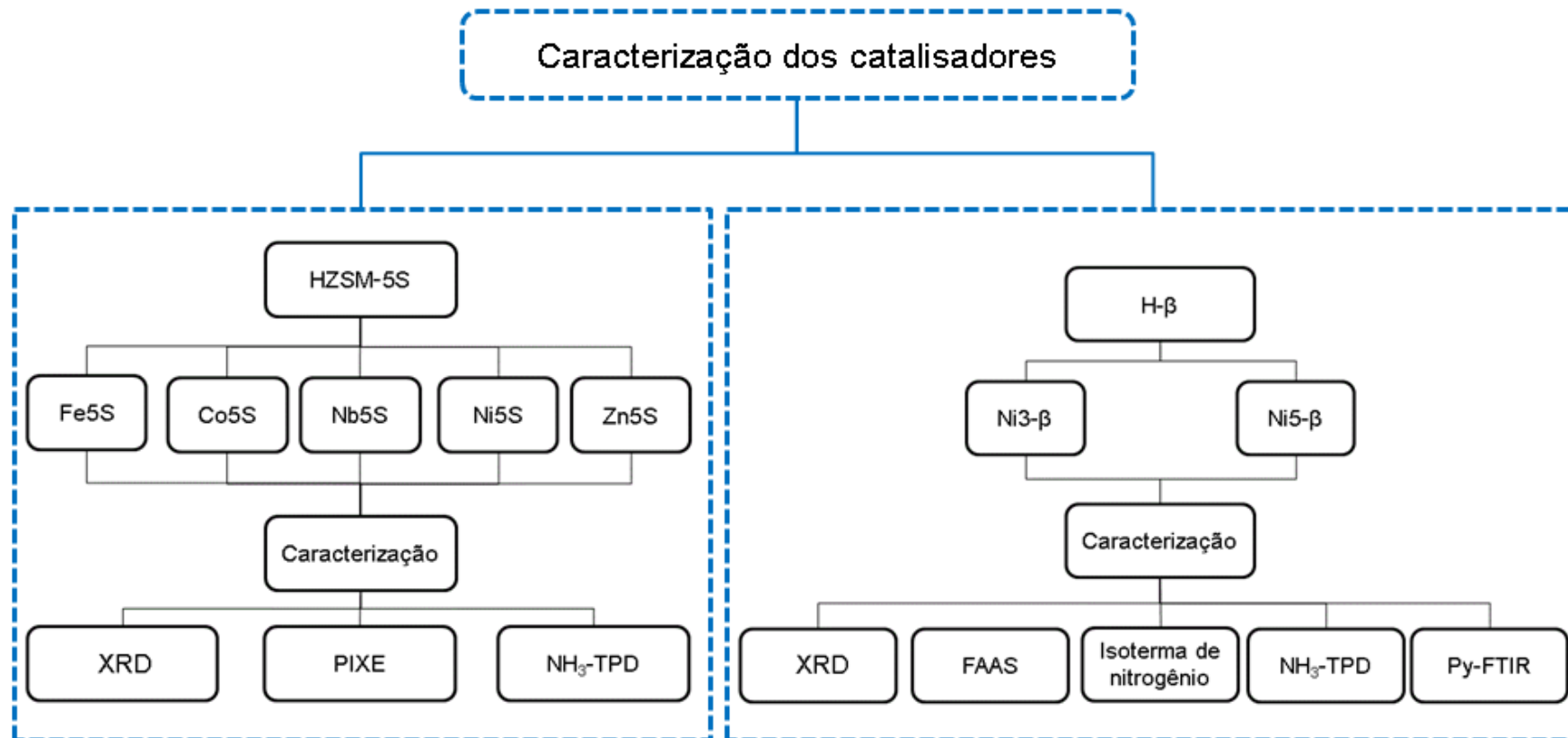


Figura 3. Fluxograma de técnicas aplicadas à caracterização dos catalisadores. HZSM-5 sintetizada (HZSM-5S) e impregnada com 5% dos metais cobalto (Co5S), ferro (Fe5S), nióbio (Nb5S), níquel (Ni5S) e zinco (Zn5S). H-beta sintetizada (H-β) e impregnada com 3 (Ni3-β) e 5% (Ni5-β) de níquel. XRD (Difração de raios X, do inglês: X-Ray Diffraction), PIXE (Emissão de raios X induzidos por feixe de prótons, do inglês: Proton Induced X-ray Emission); FAAS (espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês: flame atomic absorption spectrometry); NH<sub>3</sub>-TPD (dessorção de amônia à temperatura programada, do inglês: Ammonia temperature-programmed desorption); Py-FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina, do inglês: *Pyridine-adsorbed Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

### 3.5.1 Difração de Raios X (XRD)

A análise por difração de raios X (XRD do inglês: *X-Ray Diffraction*) dos catalisadores baseados em HZSM-5 (HZSM-5-S, Co5S, Fe5S, Nb5S, Nb5S, Zn5S) foi conduzida em um difratômetro modelo X'Pert MPD (Philips Analytical, Almelo, Holanda), através da radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e um filtro de grafite no ângulo de difração de  $2\theta$  entre 5 e 70°. As amostras foram passadas em uma peneira de 45  $\mu\text{m}$  (325 Mesh ASTM, do inglês *American Standard Mesting Methods*), antes das análises.

Nas análises por difração de raios X dos catalisadores baseados em zeólitas- $\beta$ , foi utilizado um Difratômetro Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Honshu, Japão) com fonte Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) do Centro de Nanotecnologia, CNano da UFRGS, com intensidades registradas por 4 s em cada passo, empregando-se o método do pó, no intervalo de ângulo de difração  $2\theta$ , de 5° até 50°.

A cristalinidade relativa dos catalisadores foi calculada de acordo com Bhat & Kumar<sup>118</sup>, considerando-se a soma das áreas dos picos entre os ângulos de difração característicos de cada grupo (HZSM-5 e H- $\beta$ ), sendo considerado 100% o somatório da área encontrada para HZSM-5 e H- $\beta$  (catalisadores de maior cristalinidade). No caso da H-beta, o tamanho médio dos cristas de H-beta e NiO, quando detectados, foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 1).<sup>119</sup>

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:

D: diâmetro médio das partículas

K: constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (para partículas esféricas a constante é igual a 0,94)

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm)

$\theta$ : ângulo de difração (rad)

$\beta$  ( $2\theta$ ): largura na metade da altura do pico de difração (rad)



### 3.5.2 Emissão de raios X induzidos por feixe de prótons (PIXE)

A análise de emissão de raios X induzidos por feixe de prótons (PIXE do inglês: *Proton Induced X-ray Emission*) foi usada para determinar a razão entre silício e alumínio (SAR do inglês *Silicon:Aluminum Ratio*) dos catalisadores HZSM-5S e HZSM-5C (S e C indicam que a zeólita é sintetizada e comercial, respectivamente), Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S, bem como, para confirmar a quantidade de metal impregnado em cada um dos catalisadores HZSM-5S impregnados com metal (Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S). Os experimentos foram conduzidos em um acelerador de íons Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica localizado no Instituto de Física da UFRGS. Todos os catalisadores foram preparados e analisados conforme descrito anteriormente por Souza, et al.<sup>120</sup>

### 3.5.3 Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

A técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*) foi utilizada para determinar a razão Si:Al dos catalisadores baseados em zeólitas- $\beta$  e para confirmar a quantidade de metal (níquel) impregnado em cada um dos catalisadores baseados em H-beta. As análises foram feitas em um equipamento Perkin-Elmer-AAAnalyst 200, utilizando lâmpada de cátodo oco (LUMINATM *hollow cathode lamp*, Perkin-Elmer) do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA), localizado na Central Analítica do Instituto de Química. Aproximadamente 50 mg de amostra foram pesadas em bombas de teflon (recipientes específicos para trabalho sob pressão e temperatura) e, a ela, foram adicionados ácidos inorgânicos. Em seguida, procedeu-se a decomposição em bloco de aquecimento em sistema fechado. Após, as amostras foram resfriadas ao ar até à temperatura ambiente, transferidas para um balão volumétrico e avolumadas com água ultrapura.

### 3.5.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD)

A quantidade de sítios ácidos totais e a distribuição percentual da força ácida dos sítios (fraca, moderada e forte) foram medidos através da técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD do inglês: *Ammonia temperature-programmed desorption*).

As análises dos catalisadores baseados em HZSM-5 (HZSM-5-S, Co5S, Fe5S, Nb5S, Nb5S, Zn5S e HZSM-5C) foram feitas utilizando-se um equipamento de dessorção de amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD do inglês: *Ammonia temperature-programmed desorption*) (Termolab, Rio de Janeiro, Brasil). Primeiramente, a amostra calcinada (Item 3.3) foi submetida a tratamento térmico a 250 °C, sob fluxo de hélio (99,995%, White Martins, Porto Alegre, RS, Brasil) por 60 min, e então, resfriada até 100 °C. A adsorção da amônia foi conduzida a 100 °C usando-se uma mistura que continha 5 v % de amônia (v = volume) em hélio por 30 min, a um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup>. Depois da adsorção, o sistema foi purgado por 30 min, usando-se 30 mL min<sup>-1</sup> de gás hélio. O perfil de dessorção da amônia foi registrado, usando-se um detector de condutividade térmica (TCD) desde 100 até 750 °C, usando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

A determinação do perfil ácido dos catalisadores H-β, Ni3-β e Ni5-β foram realizadas em um analisador de quimisorção em temperatura programada (Micromeritics, modelo AutoChem II, Geórgia, EUA), onde a temperatura das válvulas foram mantidas a 110 °C, a temperatura do TCD em 100 °C e temperatura do filamento em 175 °C. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 110 °C por 60 min sob fluxo de hélio (50 mL min<sup>-1</sup>).

### 3.5.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com adsorção de piridina (Py-FTIR)

A identificação dos sítios ácidos entre sítios de Brønsted e Lewis nos catalisadores baseados em H-beta foi feita em colaboração com o Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS, em colaboração com o Professor Edilson Valmir Benvenuti.

Para a identificação dos sítios ácidos partiu-se de uma pastilha pura de H- $\beta$ , Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ . Primeiramente, obteve-se o espectro no infravermelho das pastilhas puras. Então, sobre as pastilhas foi adicionado piridina e as mesmas mantidas em dessecador por 12 h. As pastilhas foram então calcinadas a 100 °C seguido de resfriamento no dessecador. Em seguida, obteve-se o seu espectro na região do infravermelho utilizando espectrômetro no infravermelho (FTIR) da marca Shimadzu Prestige 21.

### 3.5.6 Análise textural

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas- $\beta$  foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, em um analisador de área de superfície e porosidade (Micromeritics, modelo TriStart II 3020, Geórgia, EUA). Para remoção da água e gases adsorvidos nos poros dos catalisadores, 200 mg das amostras foram acondicionadas em uma cela de vidro e aquecidas a 150 °C, sob vácuo, por 12 h. A área específica dos catalisadores foi medida pelo método BET (Brunauer, Emmett and Teller).<sup>121</sup> A determinação do volume de mesoporos foi conduzida utilizando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda).<sup>121</sup> O volume de microporos foi calculado pelo método *t-plot*, usando a Equação de Harkins e Jura.<sup>122</sup>

## 3.6 PY-GC/MS

Os experimentos de pirólise analítica e a caracterização dos vapores de pirólise foram realizados em duas etapas, utilizando equipamentos diferentes. Entende-se por vapores de pirólise os gases condensáveis que darão origem ao bio-óleo na escala experimental e/ou piloto. Portanto, no presente trabalho, gases condensáveis, vapores de pirólise e bio-óleo serão tratados como sinônimos.

A primeira etapa, que compreende a pirólise térmica de diferentes tipos de MDF e a utilização de catalisadores baseados em HZSM-5, foi realizada em conjunto com o Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, através de colaboração com o Professor José Geraldo Andrade Pacheco. Os experimentos de pirólise

convencional e catalítica foram conduzidos em um micropirolisador CDS Analytical Pyroprobe-5200, conectado a um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS - QP2010-Plus Shimadzu, Quioto, Japão). Em cada processo de pirólise, foram empregados  $200 \pm 10 \mu\text{g}$  de biomassa e razão biomassa/catalisador de 1:5 na pirólise catalítica. A biomassa e o catalisador foram inseridos dentro de um tubo de quartzo, com diâmetro interno de 2 mm, entre porções de lã de quartzo, conforme Figura 4. Ambos foram pesados utilizando-se uma balança analítica (Model AY220, Shimadzu). O fluxo de gás nitrogênio (99,998%, White Martins, Recife) foi empregado para purga do sistema para a manutenção de atmosfera inerte durante a pirólise. O micropirolisador foi aquecido até  $500^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento estimada em  $1000^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanecendo por 15 s a  $500^\circ\text{C}$ . A temperatura de pirólise dos resíduos de MDF foi definida após TGA (Item 4.1.1) e ajustes nas condições experimentais (Apêndice I). Os produtos de pirólise foram conduzidos através de uma linha de transferência aquecida ( $275^\circ\text{C}$ ) até o injetor do GC ( $280^\circ\text{C}$ ), que foi utilizado no modo de divisão de fluxo (razão de divisão de fluxo de 1/50, do inglês *split*). A separação dos produtos foi conduzida em coluna, cuja fase estacionária era composta de 5% fenilmetilpolisiloxano (DB-5MS,  $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$ , Agilent Technologies, Califórnia, EUA) e onde a vazão de hélio foi de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . A coluna foi submetida a uma temperatura inicial de  $40^\circ\text{C}$  por 5 min, em seguida foi aquecida até  $230^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  e até  $300^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , onde permaneceu por 10 min, totalizando 88,67 min de análise. As temperaturas da fonte de íons e interface foram  $250^\circ\text{C}$  e  $290^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os experimentos de pirólises foram conduzidos em triplicata. Primeiramente, foram realizados os experimentos de pirólise convencional (P-MDF, P-MDF/Mel, E-MDF e E-MDF/Mel) e na segunda etapa, as pirólises catalíticas de E-MDF/Mel, utilizando-se os sete catalisadores. Estas abreviações foram definidas anteriormente na Figura 1 da Parte Experimental e significam: P-MDF e P-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *pinus spp* com e sem revestimento melamínico; E-MDF e E-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *eucalyptus spp* com e sem revestimento melamínico. Três ciclos de limpeza foram conduzidos entre cada processo de pirólise ( $280^\circ\text{C}$  por 15 min, enquanto outros parâmetros foram mantidos) para evitar contaminação cruzada

entre as pirólises. Na sequência, uma análise em branco foi feita antes de cada experimento, de forma a garantir a limpeza do sistema pirolítico antes do experimento seguinte.

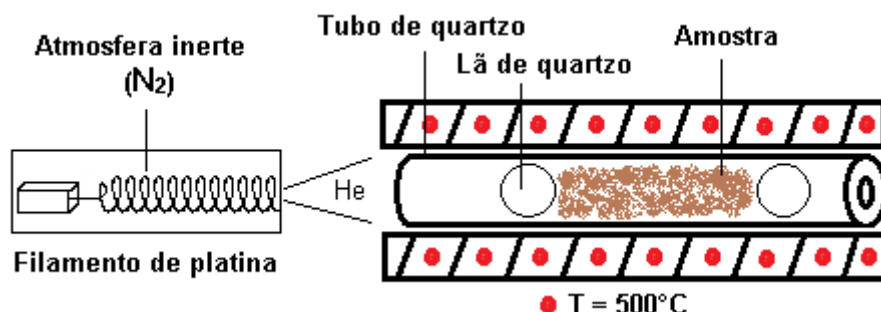


Figura 4. Esquema do forno do micropirolisador contendo filamento de platina, tubo de quartzo com amostra delimitada por porções de lã de quartzo nas extremidades. Adaptado de Fréty et al.<sup>123</sup>

A segunda etapa foi desenvolvida em conjunto com o Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em colaboração com o Professor Eduardo Hiromitsu Tanabe e compreende a utilização de zeólitas- $\beta$  (H- $\beta$ , Ni3- $\beta$ , Ni5- $\beta$ ) no processo de pirólise. As abreviações para as distintas zeólitas- $\beta$  sintetizadas já foram apresentadas na Figura 2, da Parte Experimental: H- $\beta$ , Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$  que correspondem às zeólitas sem impregnação de metal, com 3% e 5% de níquel impregnados, respectivamente.

Os experimentos de pirólises convencional e catalítica foram conduzidos em um micropirolisador, modelo EGA/PY-3030D (do inglês: *Envolved Gas Analysis/Pyrolysis*, Frontier Laboratories Ltd, Koriyama, Fukushima, Japão) conectado a um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS-QP2010-Ultra, Shimadzu). As condições de pirólise e cromatográficas foram as mesmas descritas na primeira etapa deste trabalho, com as exceções citadas a seguir. A biomassa e o catalisador foram inseridos dentro de um cadinho feito de aço inoxidável e denominado *eco-cup* (do inglês: *ecological cup*, 4 mm o.d. x H 5 mm, 50  $\mu L$ ) (Figura 5a). Ambos, catalisador e biomassa, foram pesados utilizando-se uma balança analítica (Model AUW220D, Shimadzu). O micropirolisador foi operado a 500  $^\circ C$  por 15 s e o *eco-cup* contendo a amostra foi liberado no forno, quando esse atingiu a

temperatura de pirólise (500 °C) (Figura 5c,d). Os vapores pirolíticos foram conduzidos através de uma interface aquecida (300 °C) até o injetor do GC (280 °C), operando no modo de divisão de amostra (*split*) com razão de 1/30. A separação dos produtos ocorreu em coluna capilar, da mesma natureza daquela utilizada anteriormente, tendo-se apenas alterado o comprimento da coluna de 60 para 30 m. Os experimentos de pirólises foram conduzidos em duplicata.

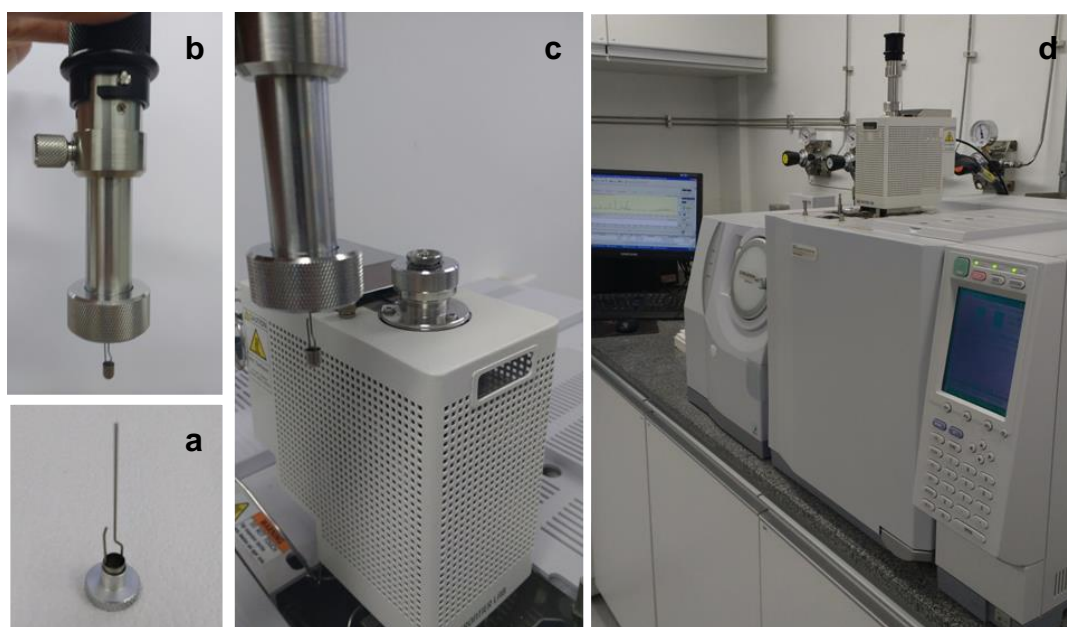


Figura 5. Foto do PY-GC/MS: micropirólizador (EGA/PY-3030D) conectado ao GC/MS. Em (a) *eco-cup*, (b) *eco-cup* conectado ao amostrador, (c) *eco-cup* conectado ao amostrador ao lado do micropirólizador e (d) amostrador na posição de injeção no micropirólizador acoplado ao GC/MS.

O software GCMS Solution versão 2.70 (Shimadzu) foi empregado no tratamento de todos os dados cromatográficos obtidos. Os compostos contidos nos gases condensáveis de pirólise foram tentativamente identificados comparando-se os espectros de massas e índices de retenção com programação linear de temperatura [LTPRI do inglês *linear temperature programmed retention ind(ex) (ices)*] experimentais, conforme Equação 2, com os LTPRI da literatura científica e espectro de massas fornecidos pela biblioteca NIST (do inglês *National Institute of Standards and Technology*). Um composto foi considerado tentativamente identificado quando a diferença entre o LTPRI da literatura e o experimental foi  $\leq \pm 20$  unidades e a similaridade

espectral foi > 70%. As exceções que tiveram apenas a classe química definida pela fragmentação característica do espectro de massas compreendem aqueles compostos isômeros, que não possuem ordem de eluição descrita na literatura científica. Os composto que devido ao formato do pico distorcido (ex. derivados de açúcares) e/ou com tempo de retenção muito curtos (benzeno), acarretando em alta variabilidade do índice de retenção, foram identificados apenas pelo espectro de massas com similaridade acima de 90%. Os demais compostos que não preencheram estes requisitos foram considerados não identificados. Uma solução em hexano de *n*-alcanos lineares (C7 a C24, Sigma Aldrich) foi analisada em triplicada, nas mesmas condições cromatográficas usadas durante a pirólise para cálculo do LTPRI experimental.<sup>124</sup> Uma abordagem semi quantitativa foi empregada para comparar a área cromatográfica percentual dos compostos presentes nos vapores de pirólises convencionais e catalíticas, considerando-se a área cromatográfica total como 100%, tendo-se retirado deste percentual total, os picos do solvente, picos cromatográficos que apresentaram similaridade espectral abaixo de 70 e aqueles cuja relação sinal/ruído foi menor do que três.<sup>125,126</sup>

$$LTPRI = 100n + 100 \left( \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad (2)$$

Onde:

$n$  = nº de carbonos do alcano linear que elui imediatamente antes do composto desconhecido;

$t_{R(i)}$  = tempo de retenção do composto desconhecido ( $i$ );

$t_{R(n)}$  = tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente antes do composto desconhecido;

$t_{R(n+1)}$  = tempo de retenção do composto que elui imediatamente depois do compostos desconhecido.

Os compostos foram reunidos de acordo com suas classes químicas e as médias de suas áreas cromatográficas percentuais foram submetidas ao teste ANOVA (Origin 9.1), onde a diferença foi avaliada para cada classe de compostos tentativamente identificados nas amostras. Nas amostras que

apresentaram diferença significativa, o teste de Tukey foi aplicado para avaliar a magnitude da diferença entre as amostras, no que diz respeito aos seus percentuais de áreas cromatográficas.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados alcançados a partir da pirólise de MDF residual usando zeólitas como catalisadores serão apresentados em duas partes. Primeiramente, aquela que envolve a caracterização dos vapores de pirólise de diferentes resíduos de MDF e utilização de catalisadores baseados em HZSM-5 impregnada com cinco metais distintos. Em um segundo momento, serão apresentados os resultados que envolvem a utilização de catalisadores baseados em H-beta na pirólise de resíduos de MDF submetidos ao pré-tratamento. Eles serão apresentados separadamente pois não é possível uma comparação direta entre os dados, já que foram conduzidos em condições experimentais distintas que interferem na distribuição e na natureza dos produtos de pirólise.<sup>99</sup> Portanto, a comparação entre os experimentos realizados neste estudo se restringe àqueles conduzidos sob as mesmas condições experimentais.

A faixa de diâmetros de partículas de biomassa foi escolhida de 0,25 a 0,17 mm (60 – 80 mesh) no caso da E-MDF, E-MDF/Mel, P-MDF e P-MDF/Mel e como 0,43 a 0,25 mm (40 – 60 mesh) para E-MDF/Mel pré-tratada. Os valores diferem devido à mudança nas características físicas da biomassa após o pré-tratamento, o que dificultou a seleção de partículas menores que 0,25 mm. Os tamanhos de partículas pequenas favorecem a formação de bio-óleo, enquanto que, partículas grandes favorecem o produto sólido. No entanto, a variação da faixa de trabalho utilizada no presente estudo (0,17 – 0,43 mm) é muito baixa e o tamanho de partículas muito pequeno para que alguma alteração no rendimento seja observada.<sup>99,127</sup>

Alguns trabalhos na literatura abordam a produção da mistura de compostos BTEX, mas também BTX. No entanto, não há um consenso sobre o motivo de alguns trabalhos excluírem o etilbenzeno da mistura, visto que tem ampla aplicação na indústria, assim como os demais. A primeira parte deste trabalho, classificou os MAH em BTX e AO, enquanto que, a segunda parte acrescentou à mistura BTX a área cromatográfica percentual do etilbenzeno (BTEX). Os dados da primeira parte não foram alterados em decorrência do

trabalho já estar publicado, conforme listado no Item “Trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na tese”.

#### **4.1 HZSM-5**

Na sequência do texto são descritos os resultados e discussão referentes à primeira etapa deste estudo, que envolve a caracterização dos vapores de pirólise de resíduos de MDF provenientes de madeira de eucalipto e pinus com e sem revestimento melamínico. A síntese e caracterização de HZSM-5 e HZSM-5 impregnada com metais cobalto, ferro, nióbio, níquel e zinco e por fim, a caracterização dos vapores de pirólise catalítica de MDF residual, usando os catalisadores listados acima.

##### **4.1.1 Caracterização da biomassa**

A biomassa de MDF foi analisada quanto a sua perda de massa através de termogravimetria. A Figura 6 apresenta os gráficos representativos da perda de massa em função do aumento da temperatura.

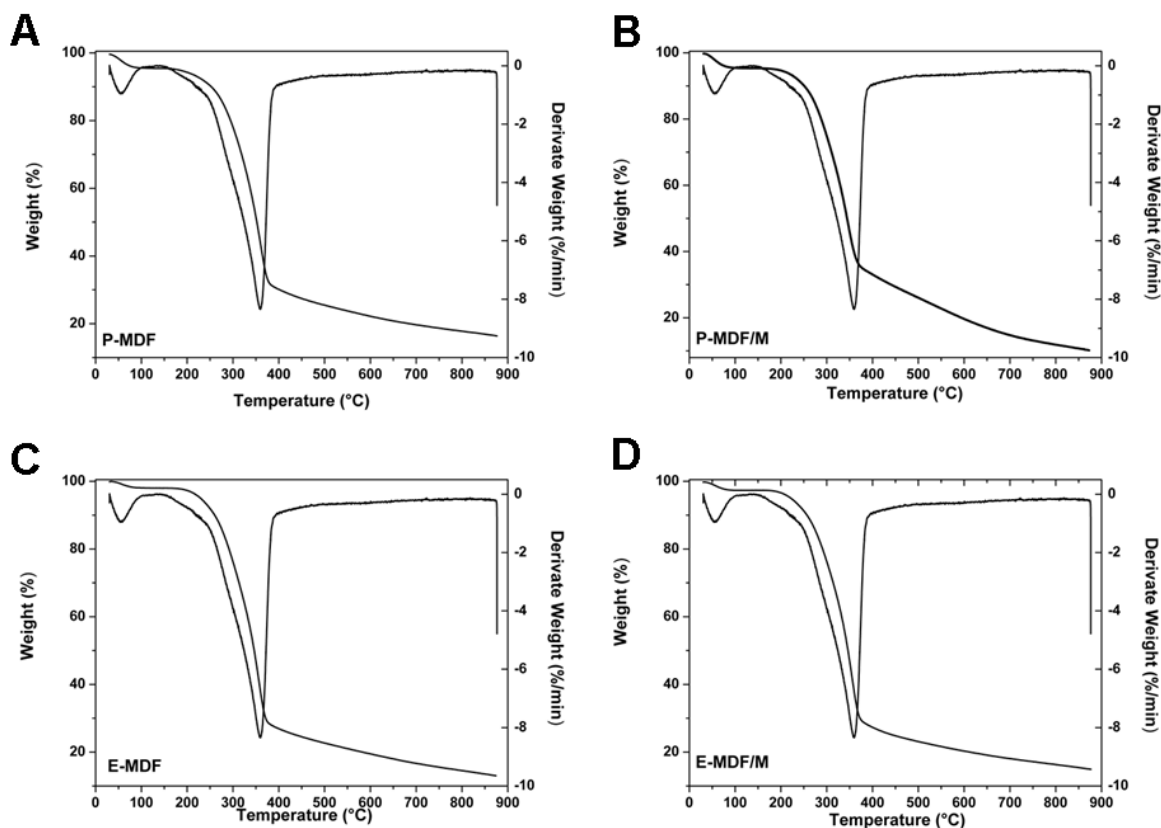


Figura 6. Curvas TG e DTG de (A) P-MDF e (B) P-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *pinus* sem e com revestimento melamínico, respectivamente; (C) E-MDF e (D) E-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *eucalyptus spp* sem e com revestimento melamínico.

De acordo com os resultados, observa-se que o processo de perda de massa do resíduo de MDF, causada pelo aumento da temperatura, ocorre de forma gradual, em uma só etapa e em uma faixa de temperatura entre 200 e 370 °C, chegando a 75% de degradação da massa inicial da amostra. A partir da temperatura de 370°C a curva de perda de massa é pouco inclinada, chegando a uma perda do restante de massa de aproximadamente 10%, na temperatura de 880 °C. De acordo com a literatura,<sup>128</sup> a cinética de degradação global da madeira apresenta três zonas principais de reação. A primeira consiste na degradação da fração reativa à hemicelulose e ocorre em temperaturas mais baixas, em torno de 250°C. Na segunda zona de reação, entre 250 – 300° C, ocorre, principalmente, a degradação de celulose, parte da lignina e hemicelulose, considerando-se que a hemicelulose reage completamente durante o período de pré-aquecimento dessa fase. A terceira e

última etapa acontece em temperaturas superiores a 300 °C e corresponde à degradação de lignina e pequenas frações de celulose. A despolimerização da celulose ocorre predominantemente na faixa de 300 – 450 °C, enquanto a fragmentação atinge seu ponto máximo em 500 °C,<sup>129</sup> chegando a 80% em temperaturas acima de 600 °C.<sup>130</sup>

#### 4.1.2 Caracterização dos catalisadores de HZSM-5

Os resultados referentes à caracterização dos catalisadores baseados em HZSM-5S e impregnados com metais são apresentados a seguir.

##### 4.1.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 7 indicam que todas as amostras possuem padrões de difração característicos das zeólitas tipo Mobil Five (MFI): dois picos em  $2\theta$  entre 7,9 – 8,8° e três picos em  $2\theta$  entre 22,9 – 24,4°. Isto indica que, a estrutura das zeólitas foi preservada depois da impregnação dos metais, garantido a boa performance característica da HZSM-5.<sup>86,131,132</sup> No entanto, a intensidade dos picos diminuiu após a impregnação da HZSM-5S com os metais, indicando a redução da cristalinidade de todas as zeólitas, que pode ter sido causada pela dispersão de espécies metálicas nos canais da HZSM-5S e vir a afetar a atividade catalítica.<sup>83,133</sup> O difratograma apresentado na Figura 7 também mostra um ombro em  $2\theta$  de 10 a 20° nos catalisadores Co5S, Nb5S e Zn5S, causado pela presença de fase amorfa da sílica depois de impregnada. O difratograma referente ao catalisador Ni5S apresentou picos adicionais em  $2\theta$  entre 37,3 e 43,3°, característicos do NiO (círculos preenchidos na Figura 7) que podem indicar que a distribuição do níquel na estrutura cristalina da zeólita não foi uniforme devido à quantidade de metal impregnado. Entretanto, apenas técnicas como como microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) são capazes de verificar se a distribuição do metal na superfície do catalisador é uniforme. Cheng et al.<sup>132</sup> relataram picos característicos de NiO no XRD referente a HZSM-5 impregnada com 6 e 10% em peso de nitrato de níquel.

Por outro lado, quando teor 1% em base peso de metal foi impregnado, não foram detectados os picos referentes a NiO. No entanto, a eficiência do catalisador não foi afetada, assim como também ocorreu no presente trabalho (Ni5S). Não foram detectados picos adicionais além daqueles referentes à HZSM-5S nos difratogramas dos catalisadores Fe5S, Co5S, Nb5S e Zn5S.

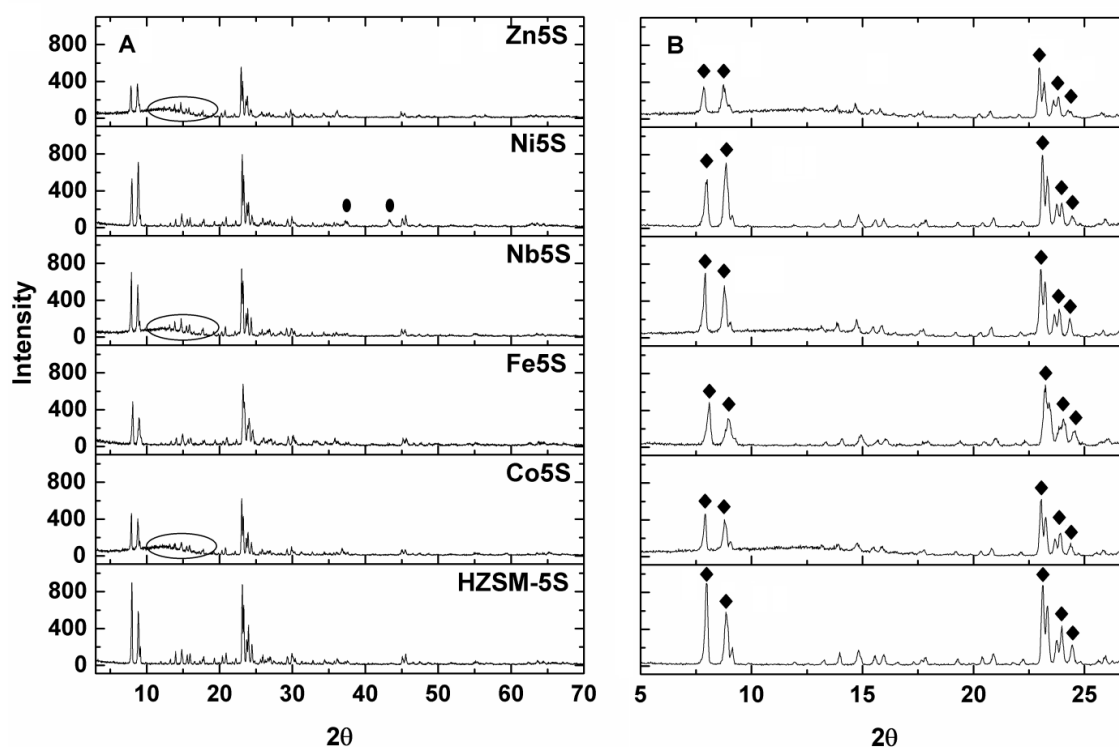


Figura 7. Padrões de difração de raios X para catalisadores sintetizados. HZSM-5S catalisador base e o símbolo do elemento seguido por "5S", como Co5S, Fe5S, Ni5S, Nb5S e Zn5S indicam o metal que foi impregnado na HZSM-5S. Regiões dos picos característicos da HZSM-5S estão ampliados em (B). Dois picos característicos em  $2\theta = 7,9$  e  $8,8^\circ$  e três picos entre  $2\theta = 22,9$  a  $24,4^\circ$ . Pico de difração correspondente a (●) NiO e à (◆) HZSM-5.

#### 4.1.2.2 PIXE

Os catalisadores do presente trabalho tiveram a SAR determinada por PIXE. Conforme a Tabela 1, a HZSM-5C apresentou SAR duas vezes menor do que a HZSM-5S, conseqüentemente, o catalisador comercial possui maior acidez quando comparado ao catalisador sintetizado. Como esperado, as SAR dos catalisadores impregnados com metais não apresentaram diferença significativa entre si e o catalisador base (HZSM-5S) utilizado na impregnação

dos metais, com exceção da SAR do Ni5S (46,7) que foi significativamente diferente (valor de  $p < 0,05$ ) daquela calculada para HZSM-5S (53,4). No entanto, não se pode atribuir alterações na acidez e/ou ao comportamento do catalisador a variações de SAR tão pequenas. Kelkar et al.<sup>67</sup> não observou diferença significativa nos rendimentos de AH quando HZSM-5 com SAR de 23 e 30 foram utilizadas como catalisador no processo de pirólise de biomassa lignocelulósica de choupo (gênero *Populus*, do inglês, *poplar*). Desta forma, as alterações na acidez (quantidade e distribuição dos sítios ácidos) dos catalisadores apresentadas na Tabela 1 estão relacionadas à natureza do metal impregnado.

A quantidade de metal impregnado em HZSM-5S, que também consta desta tabela, está de acordo com o esperado segundo processo de síntese, sendo as quantidades de metais impregnadas de  $6,44 \pm 0,45\%$  de cobalto,  $6,01 \pm 0,19\%$  de ferro,  $5,26 \pm 0,10\%$  de nióbio,  $5,91 \pm 0,04\%$  de níquel e  $5,21 \pm 0,47\%$  de zinco.

Tabela 1. Caracterização dos catalisadores HZSM-5C, HZSM-5S e HZSM-5S impregnado com metais (Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S): razão Si:Al e teor de metal impregnado (Item 3.5.2 – PIXE); quantidade total e distribuição dos sítios ácidos (Item 3.5.4 – NH<sub>3</sub>-TPD) e cristalinidade relativa (Item 3.5.1 – XRD).

Catalisador	Si:Al <sup>1</sup>	Teor de metal (%) <sup>1</sup>	T <sub>max</sub> (°C) <sup>2</sup>			Distribuição dos sítios ácidos (%) <sup>2</sup>			Quantidade total de sítios ácidos <sup>2</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Cristalinidade relativa (%)
			T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	fraco	moderado	forte		
HZSM-5C	24,6	-	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
HZSM-5S	53,4	-	228	385	457	59,3	12,9	27,8	0,470	100,00
Co5S	50,3	6,44	229	390	458	58,0	17,0	25,0	0,442	74,04
Fe5S	48,7	6,01	228	383	454	48,9	18,5	32,6	0,455	85,11
Nb5S	51,8	5,26	229	390	458	58,0	17,0	25,0	0,442	89,98
Ni5S	46,9	5,91	230	383	457	49,9	29,0	21,1	0,473	87,41
Zn5S	52,3	5,21	227	315	385	68,2	12,9	18,9	0,437	68,94

<sup>1</sup> Razão Si:Al e quantidade de metal impregnado foi determinado por PIXE; <sup>2</sup> quantidade total de sítios ácidos e suas distribuições foram determinadas por NH<sub>3</sub>-TPD; nm: não medido; HZSM-5C e HZSM-5S (HZSM-5 comercial e sintetizada, respectivamente). O símbolo do metal seguido de 5S indica que a HZSM-5S foi sintetizada com 5% do metal indicado (Co5S, Fe5S, Ni5S, Nb5S e Zn5S).

#### 4.1.2.3 Acidez dos catalisadores

A acidez dos catalisadores foi determinada por  $\text{NH}_3$ -TPD e os resultados são apresentados na Tabela 1. A determinação da acidez compreende a determinação da quantidade total de sítios ácidos e a distribuição da força ácida (sítios ácidos fortes, moderados ou fracos). A acidez é, de maneira geral, influenciada por um conjunto de fatores como, por exemplo: variações de SAR, natureza e quantidade de metal impregnado. Na Tabela 1, os picos a baixa temperatura (226 a 230 °C) correspondem à dessorção da amônia adsorvida fracamente nos sítios ácidos do catalisador. O segundo pico, se refere à dessorção a temperaturas moderadas (315 à 390 °C) e correspondem aos sítios ácidos moderados<sup>133</sup> e os picos em temperaturas elevadas (385 à 458 °C) dizem respeito aos sítios ácidos fortes. De maneira geral, quanto mais alta a temperatura de dessorção, maior a força ácida do sítio correspondente.

De acordo com a Tabela 1, os catalisadores possuem teores de metal e SAR semelhantes entre si, ambos determinados por PIXE. Sendo assim, a variação nas características ácidas (quantidade e distribuição dos sítios ácidos) são atribuídas à natureza do metal. A diminuição na quantidade total de sítios ácidos, em relação à HZSM-5S, foi observada em todos os catalisadores impregnados, com exceção do Ni5 (Tabela 1). O mesmo comportamento foi relatado na literatura científica com catalisadores HZSM-5 impregnados com diferentes metais, incluindo cobalto, ferro e níquel.<sup>28,134</sup> Os resultados apresentados por Zheng et al.<sup>135</sup> mostraram que catalisadores M-HZSM-5 impregnados com 5% de zinco, gálio, níquel, cobalto, magnésio e cobre reduziram a quantidade de sítios ácidos totais (0,67 para 0,44, 0,39, 0,57, 0,36, 0,21, 0,16 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente). Um fenômeno semelhante foi verificado por Ma et al.<sup>136</sup>, quando o catalisador HZSM-5 (SAR = 50) foi impregnado com metais, dentre eles, ferro (0,21 para 0,06 mmol g<sup>-1</sup>), cobalto (0,21 para 0,10 mmol g<sup>-1</sup>) e níquel (0,21 para 0,11 mmol g<sup>-1</sup>).

As temperaturas máximas de dessorção dos sítios ácidos do catalisador Ni5S não apresentaram variações quando comparadas às do HZSM-5S, indicando que a força ácida dos sítios, especialmente, dos sítios ácidos fortes de ambos os catalisadores é semelhante. No entanto, foi observado um aumento na fração relativa de sítios ácidos moderados (29,0%) e diminuição no



percentual de sítios ácidos fortes (21,1%) e fracos (49,9%) indicando que o catalisador Ni5S possui características ácidas moderadas quando comparado ao HZSM-5S.

A incorporação do ferro na HZSM-5S resultou no aumento da fração relativa de sítios ácidos fortes (32,6%) e moderados (18,5%), ao mesmo tempo que, foram levemente deslocados para temperaturas mais baixas, indicando uma diminuição da força dos sítios ácidos fortes e moderados (457 para 454 °C e 385 para 383 °C, respectivamente) se comparado ao catalisador base. Resultados semelhantes foram obtidos por Vosmerikov et al.<sup>134</sup> quando HZSM-5 foi modificada com ferro. Os picos referentes aos sítios ácidos fortes e fracos sofreram deslocamento para temperaturas de dessorção mais baixas (435 para 410 °C e 210 para 148 °C, respectivamente). Embora estes desvios sejam mais pronunciados do que os alcançados neste estudo, o desempenho catalítico do Fe5S, que será discutido na Item 4.4, indica uma acidez moderada do catalisador quando comparada àquela da HZSM-5S.

O catalisador Zn5S apresentou a maior redução da fração relativa de sítios ácidos fortes (27,8 para 18,9%) juntamente com um pronunciado deslocamento da temperatura de dessorção do pico correspondente (457 para 385 °C). Dentre os catalisadores estudados, o Zn5S apresenta a menor acidez e pode ser considerado um catalisador de acidez fraca. Cai et al.<sup>131</sup> apresentaram resultados semelhantes para HZSM-5 impregnada com zinco; o número de sítios ácidos fracos aumentou, enquanto os sítios ácidos fortes diminuíram, se comparados à zeólita original.

A quantidade de sítios ácidos (0,442 mmol g<sup>-1</sup>) foi a mesma nos catalisadores Co5S e Nb5S, assim como, para os resultados referentes à distribuição dos sítios ácidos. A fração relativa de sítios ácidos fortes diminuiu (27,8 para 25,0%) e os sítios ácidos moderados foram ligeiramente aumentados (12,9 para 17,0%). Por fim, não foram observadas mudanças importantes em relação à força dos sítios ácidos, já que a temperatura de dessorção dos sítios ácidos fortes e fracos não mudaram. Na literatura comportamento semelhante, quanto a diminuição na área do pico de dessorção dos sítios ácidos fortes, é apresentada por zeólitas impregnadas com gálio, níquel, cobalto, magnésio e cobre. Embora seja apresentada apenas uma comparação visual dos picos de dessorção de NH<sub>3</sub>-TPD e os resultados

numéricos não sejam apresentados para esclarecer a magnitude desta redução.<sup>135</sup> A caracterização estrutural e de acidez (força, distribuição e quantidade de sítios ácidos) do catalisador Nb/HZSM-5 (preparado com 2, 5, 13 e 19% em peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), foram abordadas no trabalho de Barros et al.<sup>86</sup> utilizando TG/DTA e TPD-piridina. Os resultados apontaram a redução na quantidade de sítios ácidos totais (0,46 para 0,38 mmol g<sup>-1</sup>) depois da impregnação com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, seguida de calcinação a 450 °C por 8 h. Entretanto, sob condições de ativação similares ao presente trabalho (calcinação a 550 °C por 2 h), não houve redução da quantidade de sítios ácidos.

#### **4.1.3 Caracterização dos vapores de pirólise provenientes de resíduos de MDF de eucalipto e pinus por PY-GC/MS**

A primeira etapa dos experimentos de pirólise compreende a caracterização dos vapores de pirólise não-catalítica dos resíduos de E-MDF, E-MDF/Mel, P-MDF e P-MDF/Mel, tendo como objetivo, escolher o resíduo mais apropriado que dará sequência aos processos de pirólise catalítica. Os resultados discutidos a seguir são apresentados na Figura 8, Tabela 2 e a lista completa dos compostos tentativamente identificados, com seus respectivos LTPRI, áreas percentuais e classes químicas, é apresentada na Tabela AI do Apêndice II.

A Figura 8 mostra a comparação do perfil cromatográfico das quatro biomassas residuais, na qual é possível observar a alta complexidade dos cromatogramas. A média da área cromatográfica percentual tentativamente identificada foi de 72,19%, totalizando 63 compostos nos experimentos de pirólise não-catalítica. O grande número de co-eluições existentes, devido à complexidade da matriz e as limitações da técnica monodimensional dificultaram a identificação tentativa de um número maior de compostos.

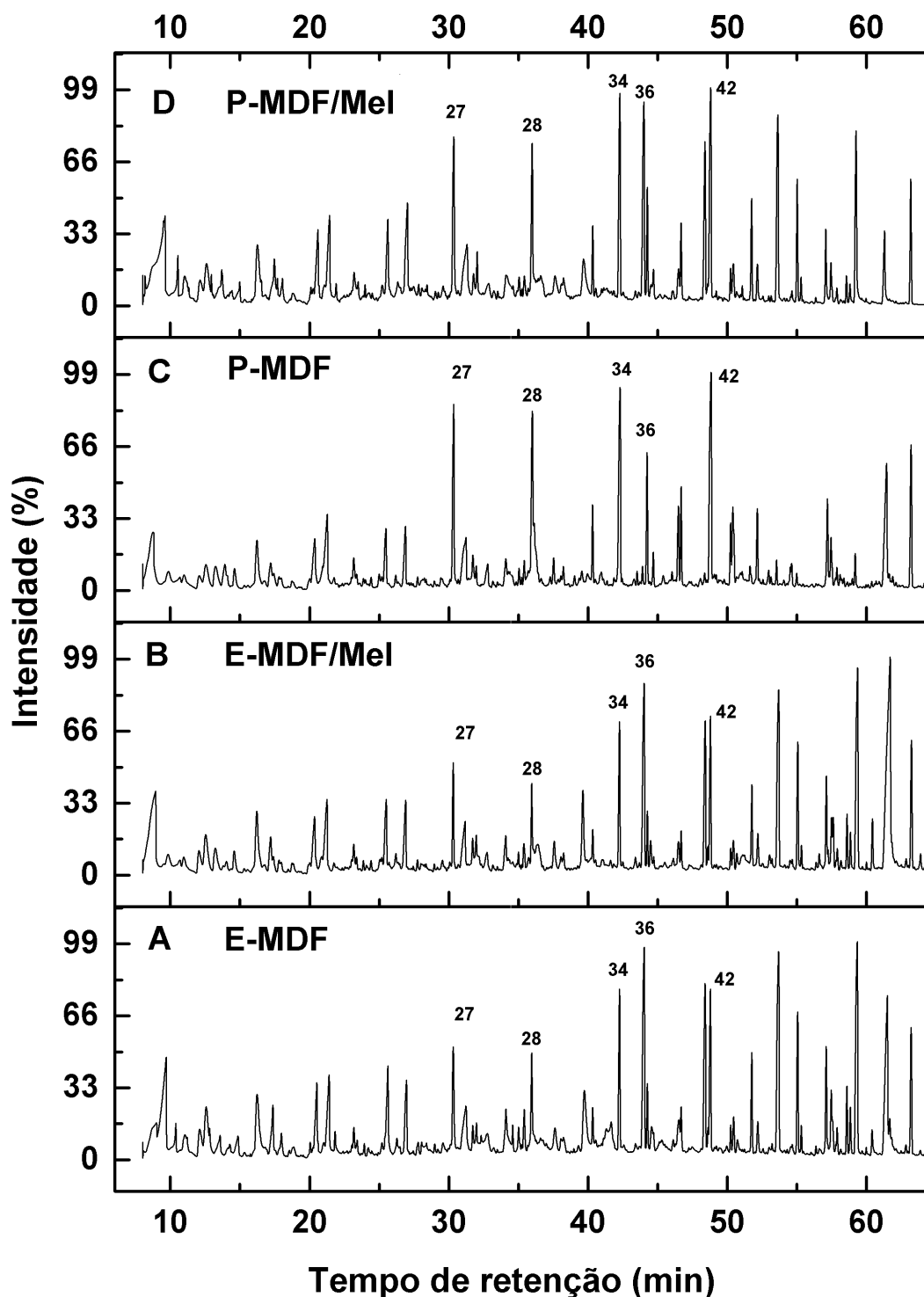


Figura 8. Comparação do perfil cromatográfico dos vapores de pirólise não-catalítica de (A) E-MDF: MDF residual de madeira de *eucalyptus spp*; (B) E-MDF/Mel MDF residual de madeira de *eucalyptus spp* com revestimento melamínico; (C) P-MDF: MDF residual de madeira de *pinus spp*; P-MDF/Mel: MDF residual de madeira de *pinus spp* com revestimento melamínico. Picos identificados: (27) guaiacol; (28) creosol; (34) *p*-vinilguaiacol; (36) siringol; (42) (*E*)-isoeugenol. A numeração dos picos está de acordo com a Tabela A1 do Apêndice II. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.

A Tabela 2 apresenta a distribuição geral e valores referentes às áreas cromatográficas percentuais das classes de compostos tentativamente identificadas nos vapores de pirólise não-catalítica. O cálculo da área percentual de cada componente do bio-óleo é feito de acordo com o que está descrito na Item 3.6. As classes tentativamente identificadas compreendem compostos fenólicos (fenol e fenóis com funções mistas), compostos contendo oxigênio [compostos-O (cetonas, ácidos, furanonas, aldeídos, derivados de açúcares, ciclopentadionas, álcoois, ésteres e éteres)] e compostos contendo nitrogênio (compostos-N). Os fenólicos foram a classe majoritária tentativamente identificada no bio-óleo proveniente da pirólise de MDF residual de *pinus* (38,40 – 33,97% para P-MDF e P-MDF/Mel) e alcançou área (%) expressiva em E-MDF e E-MDF/Mel (28,88 – 31,63%). Pertencentes a esta classe, considerando-se as áreas cromatográficas percentuais, destacam-se os compostos (*E*)-isoeugenol (# 42), *p*-vinil guaiacol (# 34), creosol (# 28), guaiacol (# 27) e siringol (# 36), destacados na Figura 8. Os compostos-O também alcançaram áreas cromatográficas percentuais expressivas (27,19 – 39,46%), com destaque para cetonas (9,02 – 13,73%), ácidos orgânicos (5,81 – 9,15%) e aldeídos (1,03 – 4,98%).

Tabela 2. Área cromatográfica percentual e distribuição geral das classes tentativamente identificadas nos vapores de pirólise convencional de resíduos de MDF. Parte experimental descrita na Item 3.6.

Classe de compostos	E-MDF	E-MDF/Mel	P-MDF	P-MDF/Mel	Área (%) <sup>1</sup> /SD <sup>2</sup>
fenólicos	28,88 ± 0,35 a	31,63 ± 0,20 a	38,40 ± 1,51 b	33,97 ± 0,56 ab	
compostos-O	36,24 ± 0,47 ab	39,46 ± 0,41 b	27,19 ± 0,41 c	34,64 ± 1,27 a	
compostos-N	5,35 ± 0,31 a	4,92 ± 0,27 a	5,77 ± 0,18 a	4,60 ± 0,83 a	

<sup>1</sup>Calculado de acordo com a Item 3.6; <sup>2</sup>SD: desvio padrão; Valores de média, na linha, seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa, segundo teste Tukey ( $p < 0,05$ ). Compostos-O: compostos contendo oxigênio; compostos-N: compostos contendo nitrogênio.

Diversos autores relatam a presença majoritária de compostos fenólicos e oxigenados, durante a pirólise de resíduos de MDF e compósitos à base de madeira.<sup>90-92</sup> Park et al.<sup>90</sup> identificaram, através de GC/MS, seis grupos de compostos no bio-óleo de MDF, produzido em reator de leito fluidizado, em

variadas temperaturas (425 - 575 °C). Os compostos fenólicos e oxigenados foram majoritários e a área percentual dos picos cromatográficos variou entre ~35 a 45% e ~32 a 41%, respectivamente. Han et al.<sup>91</sup> também analisaram os vapores de pirólise de MDF e aglomerados de madeira por PY-GC/MS. Os autores identificaram apenas 19 compostos, sendo levoglucosano (230,3 unidades de área do pico), ácido acético (198,9), 4-(1*E*)-3-hidróxi-1-propenil)-2-metóxi fenol (124,8), vinilguaiacol (119,9), guaiacol (112,2) os compostos majoritários. A diferença entre o número de compostos identificados no presente trabalho (63) e aquele encontrado por Han et al.<sup>91</sup> está diretamente ligada a variações dos parâmetros do processo de pirólise (tipo de matéria-prima, condições de operação, projeto do reator, propriedades físico-química da biomassa, etc), que podem interferir na distribuição e natureza dos produtos gerados.<sup>99</sup> Além disso, os autores realizaram a identificação unicamente através da comparação do espectro de massas experimentalmente adquirido com aqueles da biblioteca NIST, sem o emprego de índices de retenção ou de padrões.

Diante destes resultados, pode-se considerar que o bio-óleo produzido pela pirólise de MDF residual é uma potencial fonte para a produção de compostos fenólicos, os quais tem um grande apelo na indústria química. Os compostos fenólicos são utilizados na produção de compostos da Química Fina, fármacos e alimentos, na produção e processamento de resinas e na substituição parcial de resinas fenólicas.<sup>102</sup> Além disso, na literatura é mencionado que o bio-óleo proveniente da pirólise de compósitos da madeira (aglomerados, compensados e MDF) apresenta alta atividade antifúngica contra *T. versicolor* e *T. palustris*, sendo capaz de prevenir danos aos painéis de madeira.<sup>92</sup>

Os compostos-N foram identificados nas quatro amostras de bio-óleos e sua área cromatográfica percentual variou de 4,60 – 5,77%. As biomassas residuais que possuem revestimento melamínico (E-MDF/Mel e P-MDF/Mel) têm uma concentração superior de nitrogênio na composição e, por isso, esperava-se uma diferença significativa de compostos-N entre os bio-óleos produzidos, fato que não foi observado (Tabela 2). Contudo, é provável que, parte dos compostos-N, formados durante a pirólise, tenham sido liberados na forma de gases não condensáveis (NH<sub>3</sub>, HCN e HCNO), como já publicado na

literatura científica durante a termo-conversão de MDF em condições semelhantes às do presente trabalho.<sup>4,5,93,94,137</sup> Os gases não-condensáveis não foram identificados neste trabalho devido à configuração específica do equipamento PY-GC/MS.

A semelhança nos produtos gerados pela pirólise dos resíduos de MDF baseados em madeira de *pinus spp* e *eucalipto spp* com ou sem melamina (Tabela 2 e Figura 8) possibilita a mistura dos resíduos gerados antes das pirólises, o que facilitará a logística de recepção da matéria-prima, no caso de transformar estes processos de pirólise em escala industrial. No entanto, para prosseguir com os experimentos de pirólise catalítica optou-se pelo resíduo de E-MDF/Mel. O MDF com cobertura melamínica foi escolhido por implicar em maior complexidade e riscos ambientais devido ao descarte incorreto e pela maior quantidade de compostos nitrogenados em sua composição. A opção por MDF proveniente de madeira de *eucalipto spp* deve-se a sua maior produção, se comparada à madeira de *pinus spp*, no Brasil. O último relatório do IBA mostrou que a área total de árvores plantada no Brasil em 2018 foi de 7,83 milhões de hectares. A plantação de eucalipto ocupou ~73% da área total plantada (2018), enquanto que a plantação de pinus ocupou apenas ~20% da área total plantada.<sup>7</sup>

#### **4.1.4 Caracterização dos vapores de pirólise catalítica de E-MDF/Mel usando HZSM-5 impregnada com diferentes metais**

Os resultados da caracterização dos gases condensáveis provenientes da pirólise catalítica de E-MDF/Mel usando HZSM-5 e HZSM-5 impregnada com metais são dispostos na Tabela 3, Figura 9 e Figura 10. A lista completa dos compostos tentativamente identificados, com seus respectivos LTPRI, áreas percentuais e classes químicas é apresentada na Tabela AII do Apêndice II.

O procedimento experimental referente à identificação tentativa e cálculo da área cromatográfica percentual de cada composto está descrito no Item 3.6.

#### 4.1.4.1 HZSM-5 sintetizada e comercial

O catalisador base (HZSM-5S) utilizado como precursor na impregnação dos metais foi submetido ao processo de pirólise catalítica com E-MDF/Mel. A zeólita sintetizada (HZSM-5S) reduziu em 51,50% (31,63 – 15,34%) e 54,84% (39,46 – 17,82%) a área percentual de compostos fenólicos e compostos-O, respectivamente, mostrando-se eficiente na desoxigenação dos gases condensáveis. Dentre os compostos tentativamente identificados destacam-se aqueles pertencentes à classe de AH (MAH e PAH) que não foram identificados no bio-óleo não-catalítico. A área cromatográfica percentual de MAH e PAH foi de 37,91% e 5,07%, respectivamente (Tabela 3). Dentre os MAH, a produção de BTX chegou ao valor de 26,22% da área cromatográfica percentual.

Os experimentos de pirólise catalítica também foram conduzidos com a zeólita comercial (HZSM-5C) que apresentou uma tendência maior à produção de MAH (46,20%) comparada a HZSM-5S (37,91%). No entanto, devido o SD mais elevado, os valores de área percentual são significativamente iguais, de acordo com o teste de Tukey, conforme mostram os valores de médias, nas colunas, seguidos da mesma letra (Tabela 3). Da mesma maneira, a HZSM-5S apresentou a tendência na seletividade de BTX (26,22%), especialmente, xilenos totais com área cromatográfica percentual de 14,72% (*m*-xileno, *p*-xileno e *o*-xileno) seguido de tolueno (9,36%) e benzeno (2,29%). A área cromatográfica percentual de OA foi maior quando HZSM-5C foi empregado (23,37%), em comparação com a HZSM-5S (11,69%).

O melhor desempenho da zeólita comercial, já era esperado, uma vez que o catalisador HZSM-5C possui uma SAR menor (24,6) que o HZSM-5S (53,4), o que garante acidez superior, conforme discutido na Item 4.1.2.3. Consequentemente, o maior poder de desoxigenação dos vapores de pirólise foi atribuído ao catalisador mais ácido (HZSM-5C).<sup>67-69</sup> A HZSM-5C reduziu em aproximadamente 75% (39,46 – 9,94%) a área cromatográfica de compostos-O, enquanto que, para HZSM-5S a redução foi de ~54% (39,46 – 17,82%). No trabalho de Mihalcik et al.<sup>68</sup>, a HZSM-5 comercial com SAR 23 foi mais eficaz na produção de AH durante a pirólise rápida catalítica de biomassa lignocelulósica (carvalho, sabugo de milho, palha de milho e gramínea),

celulose, hemicelulose e lignina do que a HZSM-5 comercial com SAR 50 e 80. Além disso, a zeólita mais ácida (SAR 23) eliminou quase completamente as moléculas oxigenadas e, ao mesmo tempo, promoveu uma maior conversão em aromáticos.<sup>68</sup> No entanto, a alta acidez da HZSM-5 pode resultar no aumento da produção de coque durante a pirólise, o que leva à desativação do catalisador e, conseqüentemente, a menores rendimentos dos produtos desejáveis (AH).



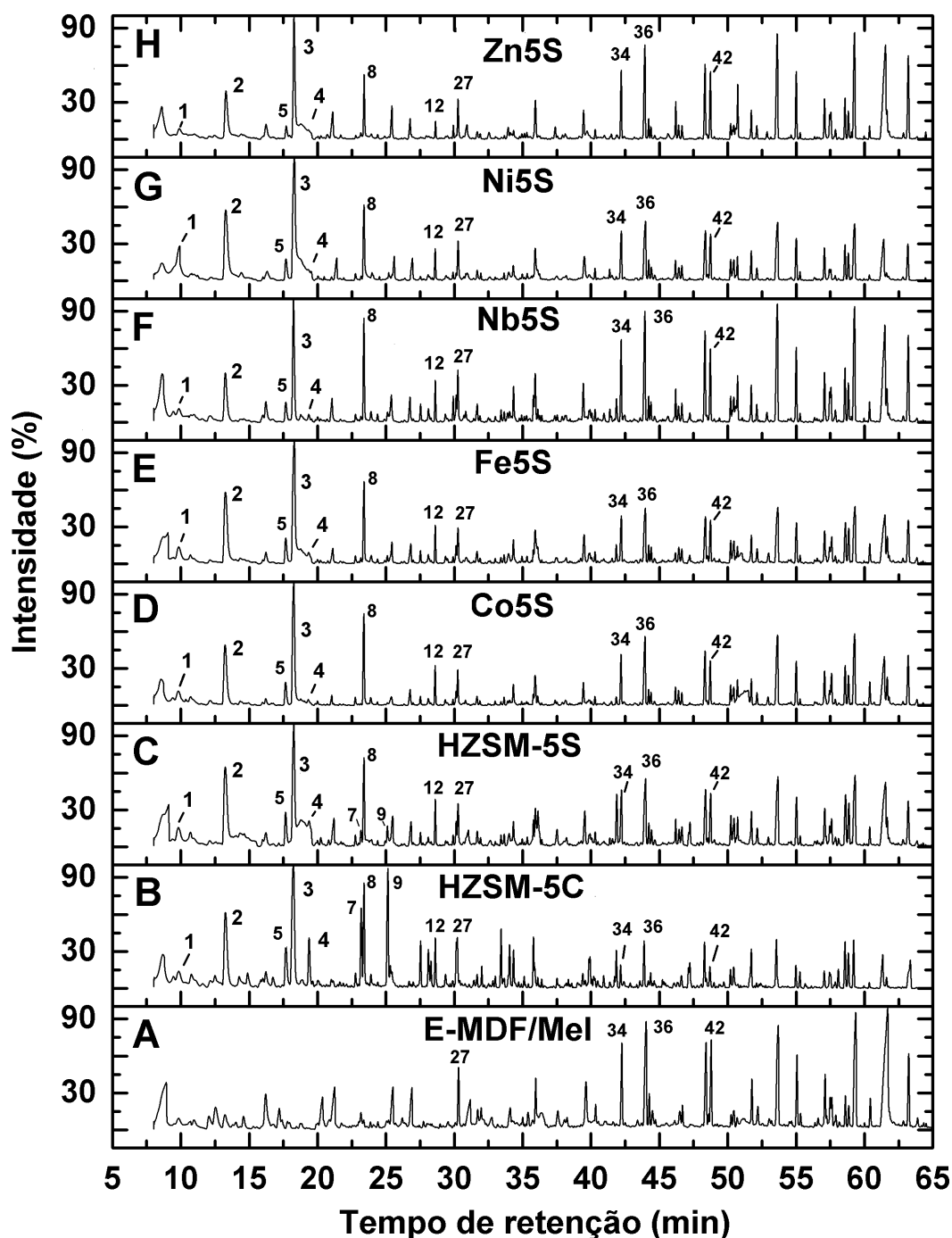


Figura 9. Comparação do perfil cromatográfico dos vapores de (A) pirólise não-catalítica e catalítica de E-MDF/Mel usando (B) HZSM-5 comercial (HZSM-5C), (C) HZSM-5 sintetizada (HZSM-5S), (D) Co5S, (E) Fe5S, (F) Nb5S, (G) Ni5S e (H) Zn5S como catalisadores. O símbolo do metal seguido de 5S indica que a HZSM-5S foi sintetizada com 5% do metal indicado. Picos identificados: (1) benzeno; (2) tolueno; (3) *p*-xileno; (4) *o*-xileno; (5) etilbenzeno; (7) 1-etil-3-metil benzeno; (8) 1-etil-2-metil benzeno; (9) 1,2,4-trimetil benzeno; (12) 1,2-dietil benzeno; (27) guaiacol; (34) *p*-vinilguaicol; (36) siringol; (42) (*E*)-isoeugenol. A numeração dos picos está de acordo com a Tabela All do Apêndice II. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.

Tabela 3. Distribuição geral da área cromatográfica percentual das classes e subclasses tentativamente identificadas nos vapores de pirólise catalítica e não catalítica de E-MDF/Mel e redução estimada de coque. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.

Classe de compostos	MAH	BTX	Outros alquil-benzenos	PAH	Fenólicos	Compostos-O	Compostos-N	Coque (%) <sup>3</sup>
Pirólise não-catalítica								
E-MDF/Mel	nd	nd	nd	nd	31,63 ± 0,20 a	39,46 ± 0,41 b	4,92 ± 0,27 a	
Pirólise catalítica								
HZSM-5C	46,20 ± 2,24a	22,83 ± 1,43abc	23,37 ± 0,81b	3,77 ± 0,28b	7,23 ± 0,15c	9,94 ± 0,73d	0,19 ± 0,00a	
HZSM-5S	37,91 ± 4,14ab	26,22 ± 1,84ac	11,69 ± 2,30a	5,07 ± 0,45c	15,34 ± 1,40a	17,82 ± 1,58ab	nd	100
Co5S	30,06 ± 5,35bc	19,97 ± 3,90ab	10,09 ± 1,45a	0,66 ± 0,26a	21,50 ± 1,67b	20,79 ± 1,78ac	0,40 ± 0,07a	50
Fe5S	43,89 ± 0,35a	31,42 ± 0,31cd	12,47 ± 0,04a	2,68 ± 0,02d	15,50 ± 0,02a	19,20 ± 0,99ab	0,30 ± 0,03a	79
Nb5S	29,00 ± 4,11bc	17,02 ± 2,88b	11,98 ± 1,23a	1,99 ± 0,27e	21,20 ± 1,63b	20,08 ± 2,80ac	0,21 ± 0,06a	86
Ni5S	47,61 ± 6,08a	37,90 ± 4,94d	9,72 ± 1,14a	0,88 ± 0,07a	15,47 ± 2,60a	15,01 ± 0,50b	0,24 ± 0,04a	78
Zn5S	23,77 ± 3,72c	19,83 ± 3,10ab	3,94 ± 0,63c	nd	24,27 ± 0,79b	24,18 ± 0,85c	0,31 ± 0,05a	73

<sup>1</sup> Calculado de acordo com o item 2.4; <sup>2</sup> DP: desvio padrão; <sup>3</sup> Percentual estimado de redução de coque, considerando a produção de coque de HZSM-5S como 100%; nd: não detectado; Valores de média, na coluna, seguidos da mesma letra (a, b, c, d, e) não apresentam diferença significativa, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ); O símbolo do metal seguido de 5S indica que a HZSM-5S foi sintetizada com 5% do metal indicado (Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S).

#### 4.1.4.2 HZSM-5S impregnada com metais

Os metais cobalto, ferro, níquel, nióbio e zinco foram impregnados na HZSM-5S de acordo com o Item 3.3 e submetidos ao processo de pirólise de E-MDF/Mel, a fim de, avaliar a influência de cada catalisador na distribuição dos produtos formadores dos gases condensáveis. Os resultados foram comparados aos obtidos com o catalisador de partida (HZSM-5S).

As Figura 9A e 9B – H permitem uma comparação visual dos cromatogramas dos vapores das pirólises não-catalítica e catalítica, respectivamente. Todos os catalisadores impregnados com metais, assim como o catalisador de partida, promoveram a produção de AH (MAH e PAH) e a desoxigenação dos vapores de pirólise de MDF residual, mas apresentaram diferenças que serão mostradas no decorrer do texto. A parte inicial dos cromatogramas (8 a 29 min) mostra claramente os picos de compostos que pertencem à classe de MAH, como o benzeno (# 1); tolueno (# 2); *p*-xileno (# 3); *o*-xileno (# 4); etilbenzeno (# 5); 1-etil-2-metil-benzeno, (# 8) e 1,2-dietil benzeno, (# 12), presentes apenas nos cromatogramas referentes as pirólises catalíticas (Figura 9B – H). A presença de MAH garante ao bio-óleo características semelhantes as dos combustíveis de transporte, como a gasolina, o gasóleo e o combustível de aviação e aumenta o valor agregado do bio-óleo devido à presença de importantes compostos para a indústria química, como é o caso dos compostos benzeno, tolueno e xilenos (BTX).<sup>138</sup>

A área cromatográfica percentual de MAH variou de 23,77 a 47,61% quando HZSM-5S impregnada com metais foi usada na pirólise. Os catalisadores Ni5S e Fe5S apresentaram os rendimentos mais elevados (Ni5S: 47,61% e Fe5S: 43,89%), comparativamente ao catalisador precursor, conforme é mostrado na Tabela 3. Dentre todos os catalisadores, o Ni5S apresentou o melhor desempenho catalítico, pois alcançou o maior percentual de área cromatográfica de BTX (37,90%) em relação à zeólita de partida (26,22%). Os xilenos (14,72 a 20,78%, Figura 10) mostraram áreas cromatográficas mais expressivas, seguidos do tolueno (9,36 a 12,27%, Figura 10) e do benzeno, cuja sua área cromatográfica percentual duplicou relativamente à pirólise com HZSM-5S (2,29 a 4,85%, Figura 10). Fe5S mostrou uma tendência à seletividade a BTX com área cromatográfica

percentual de 31,42%, estatisticamente igual à área alcançada pelo catalisador precursor. Destaca-se a presença desses compostos (BTX), juntamente com etilbenzeno (# 5) e 1-etil-2-metilbenzeno (# 8), que formam um grupo de AH (C<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>) na faixa onde se encontram os hidrocarbonetos da gasolina (C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> aromáticos).<sup>89</sup> Por outro lado, não houve aumento significativo da porcentagem da área cromatográfica dos OA, quando Ni5S e Fe5S foram utilizados como catalisadores (Ni5S: 9,72%; Fe5S: 12,47% e HZSM-5S: 11,69%, Tabela 3 e Figura 10).

Existem diversos estudos que utilizam zeólitas impregnadas com ferro e níquel em experimentos de pirólise com outros resíduos lignocelulósicos, nenhum com biomassa residual de MDF, mas todos apontam para o bom desempenho destes catalisadores. A alta seletividade aos BTX e/ou a melhora no rendimento de MAH foi relatada quando Ni/HZSM-5 foi usado na pirólise catalítica de biomassa lenhosa em um reator de rosca<sup>139</sup> e na pirólise rápida catalítica de resíduos de lignina<sup>136</sup> e *Jatropha*<sup>26</sup>, ambos os processos realizados em um equipamento PY-GC/MS. O uso de Fe/HZSM-5 também resultou em bom desempenho catalítico na pirólise rápida de serragem<sup>140</sup>, onde reator vertical de dois estágios foi empregado. Além disso, sua eficiência foi relatada na pirólise rápida (PY-GC/MS) de celulose, celobiose, lignina, gramínea<sup>23</sup> e serragem de madeira<sup>83</sup>, bem como na conversão de etanol e metanol em hidrocarbonetos.<sup>134,141</sup> Segundo Liu et al.<sup>28</sup>, a presença de sítios metálicos formados devido à impregnação do metal no catalisador HZSM-5 contribui para a desoxigenação, assim como os sítios ácidos.

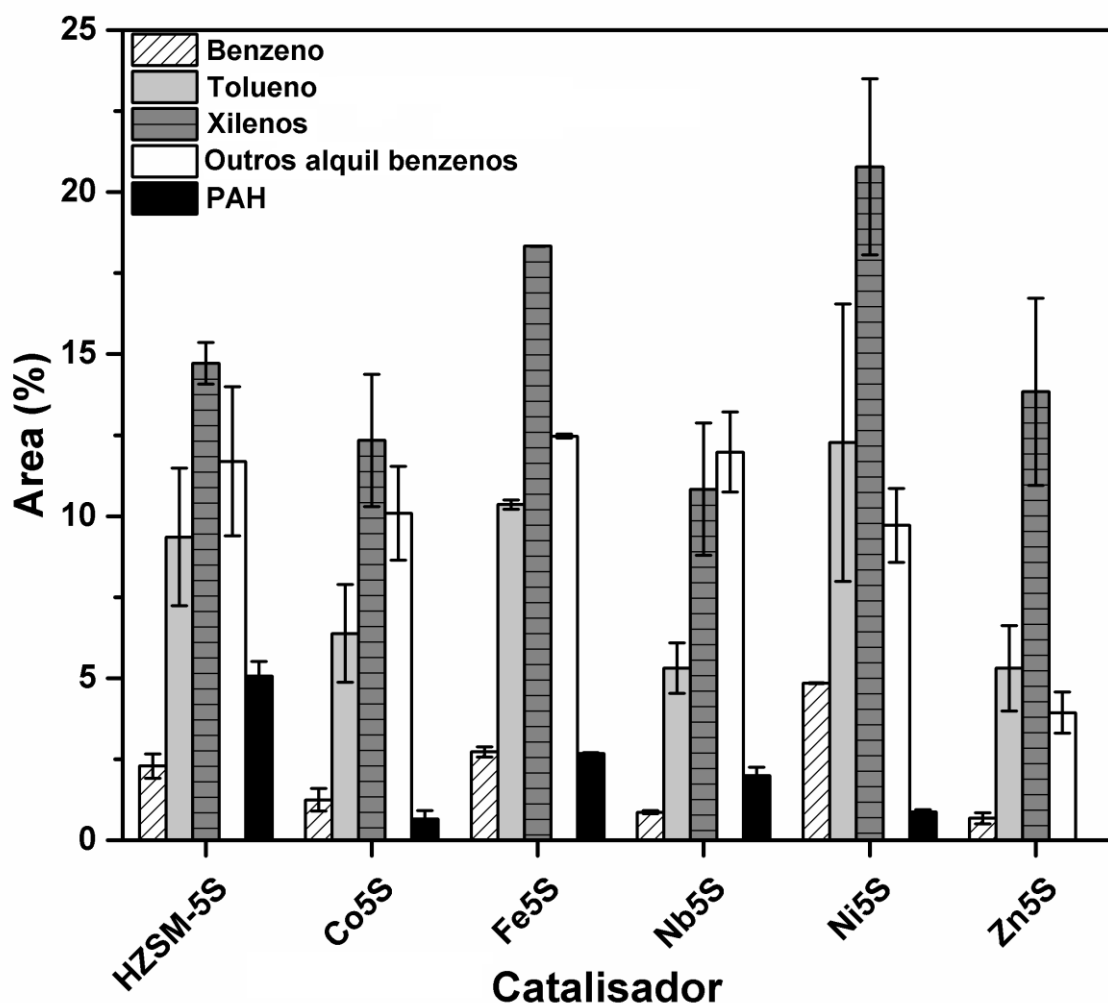


Figura 10. Seletividade dos catalisadores baseados em HZSM-5 para os hidrocarbonetos aromáticos [benzeno, tolueno, xilenos, outros alquil benzenos (AO) e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)]. HZSM-5S (HZSM-5 sintetizada); HZSM-5S impregnada com cobalto (Co5S), ferro (Fe5S), nióbio (Nb5S), níquel (Ni5S) e zinco (Zn5S). Área (%) indica a área cromatográfica percentual de cada composto. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.

O catalisador Zn5S apresentou o menor rendimento de MAH (23,77%, Tabela 3 e Figura 10) e seletivamente para BTX (19,83%) do que o catalisador precursor (37,91% para MAH e 26,22% para BTX). O desempenho dos catalisadores Nb5S e Co5S (Tabela 3) não foi estatisticamente diferente, fato este que está de acordo com suas características ácidas, também semelhantes (Tabela 1). No caso do Nb5S e Co5S, os rendimentos de MAH variaram de 29,00 a 30,06% (Tabela 3), enquanto que com a HZSM-5S, se obteve 37,91%. Segundo o teste de Tukey, as médias dos três catalisadores são estatisticamente iguais. No entanto, são diferentes se comparados aos resultados obtidos com Fe5S (43,89%) e Ni5S (47,61%). Portanto, pode-se

afirmar que a impregnação de cobalto e nióbio em HZSM-5S não melhorou o desempenho do catalisador na produção de MAH. Na literatura, a baixa eficiência de zeólita impregnada com 5% em massa de cobalto foi relatada por Zheng et al. na pirólise de pinus (*P. yunnanensis*) em um reator de leito fixo. O rendimento aos BTX (55,35%, m/m) diminuiu quando Co/HZSM-5 foi empregado na pirólise catalítica em comparação com o rendimento obtido com o catalisador de partida (69,00%, m/m), embora os pesquisadores não tenham comprovado que esta diminuição tenha sido estatisticamente significativa. Da mesma forma, o naftaleno e seus derivados também diminuíram de 17,99 para 15,32% em peso. Por outro lado, o rendimento de outras AH aumentou de 13,01 para 29,33% em peso, com alta seletividade ao indeno (> 20%).<sup>135</sup>

A redução da área cromatográfica percentual de PAH foi observada com todos os catalisadores impregnados com metal, comparativamente ao catalisador de partida (5,07%), variando de 0,66 a 2,68% (Tabela 3), sendo que, no caso do Zn5S (catalisador menos ácido), estes compostos não foram detectados nos vapores das pirólises catalíticas. Pode-se afirmar que a redução do teor de PAH é mais um benefício alcançado por todos os catalisadores impregnados com metais, no presente trabalho. Como já abordado, os PAH são compostos tóxicos e a presença em combustíveis de transporte ou mesmo mistura não é aconselhada, embora esses compostos desempenhem funções importantes na indústria química.<sup>111</sup>

A literatura mostra que o uso de metais, como ferro, níquel, cobalto e zinco, suportados no HZSM-5, pode melhorar o desempenho do catalisador na produção de AH, devido a mudanças na acidez.<sup>77</sup> Em geral, no presente estudo, a impregnação do catalisador com metais reduziu a acidez e a quantidade de sítios ácidos, quando comparado com a HZSM-5S, conforme resultados apresentados pelo NH<sub>3</sub>-TPD e discutidos na Item 4.1.2.3 (Tabela 1). Isso indica uma possível interação entre o metal e os sítios ácidos.<sup>135</sup> De acordo com os resultados apresentados, observou-se uma tendência para um elevado rendimento de MAH com alguns catalisadores (Ni5S e Fe5S), enquanto que para os demais foi verificado o comportamento oposto (Tabela 3). Essas tendências opostas indicam que a eficiência do catalisador impregnado depende de um conjunto de fatores (acidez ótima; sítios metálicos; formação de coque).

Uma das principais consequências da diminuição da acidez é a menor quantidade de coque gerado. Todos os catalisadores tiveram a formação de coque estimado reduzida e o Co5S atingiu a redução máxima estimada de 50% (Tabela 3). Segundo a literatura, uma menor acidez se reflete na redução das reações de desidratação, que eliminam o oxigênio na forma de água e no aumento das reações de descarboxilação, que eliminam o oxigênio na forma de dióxido de carbono, levando a uma redução na formação de coque<sup>142</sup> e a um possível aumento dos rendimentos do MAH devido ao não bloqueio dos poros. De fato, alguns dos catalisadores apresentaram maior seletividade para BTX e tendência para aumento no rendimento de MAH, indicando que, uma ótima acidez pode ser perseguida usando-se impregnação de metais de diferentes naturezas, embora o equilíbrio entre seletividade e formação de coque não seja uma questão simples e direta, devido à alta complexidade do sistema pirolítico.

A redução do teor de PAH sobre todos os catalisadores impregnados sugere que a produção desses compostos é favorecida pelos sítios ácidos fortes do catalisador, mas pesquisadores também correlacionam ao bloqueio dos poros da HZSM-5 ou sua redução devido à presença do metal, dificultando a formação e difusão de moléculas volumosas como os PAH.<sup>26,83</sup> A redução no teor de coque também está relacionado à menor formação de PAH, visto que, esses compostos são precursores do coque.<sup>143</sup>

A área percentual cromatográfica de PAH reduzida, o menor grau relativo de coque formado e a menor acidez (Item 4.2.3), quando comparados à HZSM-5S, foram características comuns aos catalisadores impregnados com metais. No entanto, essa tendência não é acompanhada entre os catalisadores impregnados (Tabela 3). Por exemplo, o catalisador mais ácido não possui o mais elevado teor de PAH e coque. Os teores de coque foram calculados com base em uma estimativa e o erro atribuído à medida é muito elevado. Desta maneira, variações discretas de formação de coque entre catalisadores com características ácidas não muito distintas tornam-se difíceis.

O Ni5S foi o único catalisador que não apresentou redução na quantidade de sítios ácidos totais (0,470 a 0,473 mmol g<sup>-1</sup>), de acordo com a Tabela 1. Entretanto, um efeito significativo proveniente da incorporação do metal pode ser observado na diminuição da porcentagem de sítios ácidos

fortes (27,8 a 21,1%), bem como no aumento da fração de sítios ácidos moderados (12,9 a 29,0%). Muito provavelmente, o níquel metálico está interagindo com sítios ácidos e, ao mesmo tempo, participando de reações de desoxigenação, resultando em excelente atividade catalítica. Vichaphund et al.<sup>26</sup> também relataram resultados satisfatórios no uso de Ni/HZSM-5, embora Liu et al.<sup>84</sup> tenham observado um alto rendimento a coque, o que está em desacordo com nossos dados. Esse resultado distinto pode estar relacionado a diferenças no sistema do reator de pirólise (pirólise rápida em reator de quartzo com tubo inclinado (em inglês, *drop tube reactor*), na biomassa (linhito Shengli) e na maior acidez Ni/HZSM-5 relatada por esses pesquisadores. Zheng et al.<sup>135</sup> reportaram um baixo desempenho do Ni/HZSM-5 na pirólise catalítica de pinus (*P. yunnanensis*, original da Ásia) e vincularam esse fato à alta acidez do catalisador que provocou a geração de coque e consequente desativação do catalisador. Além disso, aqueles pesquisadores empregaram uma razão biomassa: catalisador de 1:2, enquanto no presente trabalho utilizou-se 1:5, tendo em vista que seria importante garantir disponibilidade suficiente de sítios ativos durante o processo pirolítico.

A impregnação da HZSM-5S com ferro resultou na diminuição da quantidade de sítios ácidos totais (0,470 a 0,455 mmol g<sup>-1</sup>), que de maneira geral, indicam menor disponibilidade de sítios nas reações catalíticas. No entanto, os resultados apresentados na Tabela 3 sugerem uma maior conversão da biomassa para MAH, com taxas superiores de desoxigenação dos vapores pirolíticos em comparação com o catalisador precursor, ou seja, os sítios metálicos podem compensar a atividade catalítica dos sítios ácidos HZSM-5 parcialmente ou completamente bloqueados por partículas metálicas. Além disso, o Fe5S apresentou comportamento ácido moderado em relação ao HZSM-5S, conforme discutido na Item 4.2.3 (Tabela 1). Sun et al.<sup>83</sup> mostraram que o catalisador Fe/HZSM-5 apresentou melhor desempenho para conversão de serragem de madeira em MAH do que o catalisador HZSM-5, através de pirólise rápida, utilizando PY-GC/MS. No entanto, os estudos sobre a acidez do catalisador não foram realizados. Zhang et al.<sup>84</sup> também mostraram um leve aumento de 44,14 para 49,97% do MAH com a presença de 4% Fe/HZSM-5 na pirólise da biomassa da casca de arroz, utilizando um reator de leito fixo de



dois estágios. Entretanto, vale relatar que não foi publicado nenhum teste estatísticos relacionado aos dados obtidos, que comprovasse este aumento.

O baixo desempenho do Zn5S na produção de AH está provavelmente relacionado à redução da força ácida do Zn5S, devido à redução da fração relativa de sítios ácidos fortes (27,8 para 18,9) e ao deslocamento da temperatura de dessorção do pico correspondente (457 para 385 °C) (Item 4.1.2.3). Consequentemente, devido à baixa acidez dos sítios ácidos, foi observado um decréscimo no rendimento de PAH, que se formam preferencialmente em sítios ácidos fortes, assim como, redução na formação de coque, em comparação com o catalisador precursor (Tabela 3). A concentração de zinco impregnado provavelmente influenciou negativamente na disponibilidade dos sítios ácidos fortes ativos da zeólita, impedindo a formação de MAH através do bloqueio destes sítios.<sup>136</sup> Wang et al.<sup>144</sup> investigaram o efeito da quantidade de zinco (0; 0,5; 1; 2; 5% em peso) impregnado na zeólita, durante a pirólise catalítica de paletes de serragem de “abeto de Douglas” (*Pseudotsuga menziesii* espécie de conífena nativa do oeste da América do Norte). O teor de zinco na zeólita influenciou consideravelmente a distribuição dos sítios ativos e o rendimento de AH que foi de 50,7% quando a zeólita foi impregnada com 0,5% em peso de zinco e se transformou em 16% quando o percentual de zinco impregnado aumentou para 5% em peso, o que significa que altas cargas de zinco podem comprometer a eficiência do catalisador.

## 4.2 Zeólita-β

O texto que segue apresenta os resultados e discussão referentes à segunda etapa deste estudo, que envolve o pré-tratamento da biomassa de E-MDF/Mel para remoção de compostos-N; síntese e caracterização de H-beta (H-β) e H-beta impregnada com níquel (Ni3-β e Ni5-β) e por fim, pirólise convencional e catalítica de E-MDF/Mel pré-tratada usando zeólitas-β.

#### 4.2.1 Pré-tratamento da biomassa de MDF

A biomassa de E-MDF/Mel foi submetida a variados pré-tratamentos com o objetivo de remover seus compostos que continham nitrogênio, antes dessa ser pirolisada. A técnica de biorremediação foi aplicada, onde utilizou-se diferentes linhagens de leveduras, sendo o MDF a sua única fonte de nitrogênio (Item 3.2.1). O resultado deste procedimento foi comparado aos obtidos por uma simples etapa de lavagem com água destilada em diferentes temperaturas, conforme descrito na parte experimental, item 3.2.2. A análise elementar (CHN) de cada uma das amostras foi realizada para avaliar a eficiência de cada processo na remoção de compostos contendo nitrogênio e os resultados são apresentados na Tabela 4. As abreviações que identificam cada amostra estão apresentadas na legenda desta mesma tabela.

Tabela 4. Média e desvio padrão dos resultados da análise elementar das mostras submetidas aos pré-tratamentos com leveduras e lavagens com água, a diferentes temperaturas, bem como de uma amostra controle, expressos em percentual.

Pré-tratamentos	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Redução de Nitrogênio (%)
	%/ $SD^3$			
MDF	44,0 <sup>1</sup> ± 0,8 a	5,9 <sup>1</sup> ± 0,2 a	3,3 <sup>1</sup> ± 0,2 a	0
MDFLV0	44,5 <sup>2</sup> ± 0,1 ab	6,0 <sup>2</sup> ± 0,1 a	2,9 <sup>1</sup> ± 0,0 ac	10,4
MDFLV1	44,8 <sup>2</sup> ± 0,0 ab	6,1 <sup>2</sup> ± 0,1 a	1,1 <sup>2</sup> ± 0,1 d	65,5
MDF23	44,6 <sup>1</sup> ± 0,3 ab	6,0 <sup>1</sup> ± 0,1 a	2,5 <sup>1</sup> ± 0,4 c	25,0
MDF80	45,2 <sup>1</sup> ± 0,4 b	6,0 <sup>1</sup> ± 0,1 a	0,4 <sup>1</sup> ± 0,1 b	86,6
MDF100	45,2 <sup>1</sup> ± 0,3 b	5,9 <sup>1</sup> ± 0,3 a	0,2 <sup>1</sup> ± 0,0 b	92,4

<sup>1</sup>média dos resultados obtidos da triplicata de amostras e duplicata de análises. <sup>2</sup>média dos resultados obtidos da duplicata de análise. <sup>3</sup>desvio padrão (SD); Valores de média, na mesma coluna, seguidos da mesma letra não apresentam diferença significativa, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ); MDF: amostra controle da biomassa residual de MDF de eucalipto; LV0 amostra testemunha dos experimentos conduzidos com leveduras; LV1: amostra submetida ao pré-tratamento com levedura *Pichia kluyveri* BRM 028949; biomassa residual de MDF submetida ao processo de lavagem à temperatura ambiente (MDF23), a 80 °C (MDF80) e à ebulição (MDF100), conforme descrito no item 3.2.2.

As linhagens que mais se destacaram foram *Pichia kluyveri* BRM 028949 (designada por LV1 na Tabela 4) e *Saccharomyces cerevisiae* BRM 004687, mas a linhagem empregada para tratar o MDF foi *Pichia kluyveri* BRM 028949 (LV1). Os resultados das análises químicas mostraram haver redução significativa ( $p < 0,05$ ) no teor de nitrogênio do MDF tratado com a levedura LV1 (65,5 %) quando comparado com o teor de nitrogênio do MDF sem tratamento (controle) e com a testemunha (LV0) (Tabela 4). Como era de se esperar, não houve diferença significativa entre o teor de nitrogênio do MDF e o da testemunha (LV0) ( $p > 0,05$ ). Deve-se mencionar que nenhum processo de otimização da atividade microbiológica com relação à remoção do nitrogênio foi empregado neste experimento. Isto pode significar que se pode alcançar maiores reduções de nitrogênio em MDF residual, caso as condições experimentais empregadas na biorremediação sejam aprimoradas, conforme já verificado na literatura em outros processos biológicos, como por exemplo alterando-se tempo e temperatura de incubação.<sup>43</sup> Conforme abordado anteriormente, o tratamento biológico é aplicado em águas residuais domésticas, industriais e agrícolas. Toyama et al.<sup>51</sup> alcançaram remoção de até 95% de nitrogênio de água residual utilizando lentilhas de água em biorreator, durante 4 dias. Por outro lado, a utilização de fungos no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica se restringe à separação dos componentes da biomassa e remoção da lignina. Sendo que, o tempo de incubação é descrito como superior a uma semana, podendo chegar a meses.<sup>43</sup> Portanto, não há dados na literatura para comparação da eficiência da biorremediação em biomassa lignocelulósica.

A Tabela 4 também apresenta o percentual de nitrogênio das amostras submetidas às lavagens com água destilada em diferentes temperaturas. Os experimentos conduzidos a quente (MDF80 e MDF100) mostraram melhores resultados e significativamente iguais ( $p > 0,05$ ), de acordo com o teste de Tukey. Após os tratamentos a quente, os resíduos de MDF apresentaram uma diminuição no teor de nitrogênio na faixa de 86,6 – 92,4%, reduzindo, portanto, o risco de produção de produtos tóxicos durante a pirólise. Por outro lado, a redução do teor de nitrogênio foi de apenas 25,0% para o pré-tratamento em temperatura ambiente (~23 °C). Os teores de nitrogênio alcançados após as lavagens com água quente foram semelhantes aos teores de uma grande

variedade de biomassas lignocelulósicas, conforme um artigo de revisão publicado recentemente e que reúne dados de caracterização química (CHN) de biomassa lignocelulósica.<sup>145</sup> Por exemplo, em biomassas baseadas em madeiras, o teor de nitrogênio varia de 0,01 até 0,6%; em resíduos agrícolas, como casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar, os valores foram de 0,4 e 0,3%, respectivamente.

A comparação de todos os experimentos mostra que os teores de redução de nitrogênio foram mais expressivos nos experimentos de lavagem com água quente (80 e 100 °C), os quais foram seguidos pelo resultado do pré-tratamento com a levedura *Pichia kluyveri* BRM 028949 (LV1). Além disso, os experimentos conduzidos com água são mais simples, rápidos e de baixo custo do que aqueles com leveduras. O pré-tratamento a 80 °C permite um controle experimental mais simples (temperatura e reposição de água) do que aquele tratamento à temperatura mais alta (ebulição). O gasto energético no aquecimento da mistura aquosa a 80 °C é inferior àquele que seria necessário para manter a mistura no ponto de ebulição. Diante desses aspectos importantes no que tange aos investimentos para futuras aplicações em escala piloto ou industrial, toda a biomassa residual de MDF utilizada na segunda parte deste trabalho foi submetida ao pré-tratamento com lavagem a 80 °C. Vale ressaltar que, os experimentos foram conduzidos com água destilada, mas não há impedimento quanto ao emprego de água da torneira no processo de lavagem em escala industrial, por exemplo. Por outro lado, é importante ressaltar que as vantagens econômicas da biorremediação, dado seu baixo consumo de energia, bem como suas vantagens ambientais (as leveduras são atóxicas e não geram resíduos), são indicadores do potencial de otimização deste tipo de pré-tratamento. Entretanto, pode-se prever que, provavelmente, longos períodos de incubação serão necessários para que se alcancem resultados satisfatórios.<sup>43,50</sup>

#### **4.2.2 Caracterização dos catalisadores de H-beta**

Os resultados referentes à caracterização dos catalisadores baseados em H-beta e impregnados com níquel (H- $\beta$ , Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ ) estão descritos a seguir.

#### 4.2.2.1 Difração de Raios X

Os perfis de difração de raios X dos catalisadores investigados são apresentados na Figura 11. Todos os difratogramas apresentaram picos característicos do padrão de H-beta em  $2\theta = 7,6^\circ$  e  $22,4^\circ$ <sup>87,146-148</sup>, destacados na Figura 11. A presença dos picos característicos garante que a estrutura da H-beta foi preservada, mesmo após o tratamento térmico e a impregnação.<sup>148</sup> Observou-se redução na intensidade dos picos mais intensos após a impregnação. Para a confirmação desta informação, foram calculados os valores de cristalinidade relativa, considerando as áreas das duas reflexões mais intensas dos difratogramas ( $2\theta = 7,6$  e  $22,4^\circ$ ) e H- $\beta$  como o catalisador mais cristalino (100%), conforme descrito no item 3.5.1 da Parte Experimental. A cristalinidade relativa foi reduzida em ~39% quando 3% de níquel foram impregnados à zeólita, enquanto que, a redução foi de ~41% quando 5% de metal foram impregnados. O tamanho médio dos cristais de H-beta foram calculados, para os três catalisadores, pela equação de Scherrer (Equação 1, Item 3.5.1) baseado na reflexão mais intensa e variaram de 16,47 a 20,59 nm. No catalisador submetido à impregnação com teor mais elevado de níquel (Ni5- $\beta$ ), é possível visualizar um pico adicional que indica a presença de cristais de óxido de níquel (NiO,  $2\theta \sim 37,3^\circ$ )<sup>149</sup>, enquanto que, no catalisador impregnado com 3% não é possível visualizá-lo, provavelmente, devido à baixa concentração do óxido metálico neste último. A ausência de reflexões características de NiO no perfil de difração do Ni3- $\beta$  pode indicar o pequeno tamanho dos cristais. Além disso, não elimina a possibilidade da presença de cristais abaixo do limite de detecção da técnica.<sup>88</sup> Apenas técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (TEM) são capazes de verificar se a distribuição do metal na superfície do catalisador é uniforme. O tamanho estimado do cristal de NiO em Ni5- $\beta$  foi de 18,8 nm baseado na reflexão  $37,3^\circ$ , segundo a equação de Scherrer (Equação 1, Item 3.5.1). Martínéz et al.<sup>88</sup> identificaram os picos de difração característicos do NiO ( $37,2$ ,  $43,3$  e  $62,9^\circ$ ) apenas nos difratogramas de H-beta impregnadas com  $\geq 3,8$  m/m% de níquel (m/m: massa/massa), onde a estimativa do tamanho do cristal baseado na reflexão  $62,9^\circ$  foi de 7, 11 e 16 nm nos catalisadores impregnados com 5,0, 5,8 e 10 mm%, respectivamente. Enquanto que, aqueles catalisadores

impregnados com 1,1 e 2,7 m/m % não apresentaram picos de difração característicos do NiO; mesmo assim, os autores alertaram para a possibilidade da presença de nanopartículas muito pequenas (< 3 nm) e abaixo do limite de detecção da técnica.

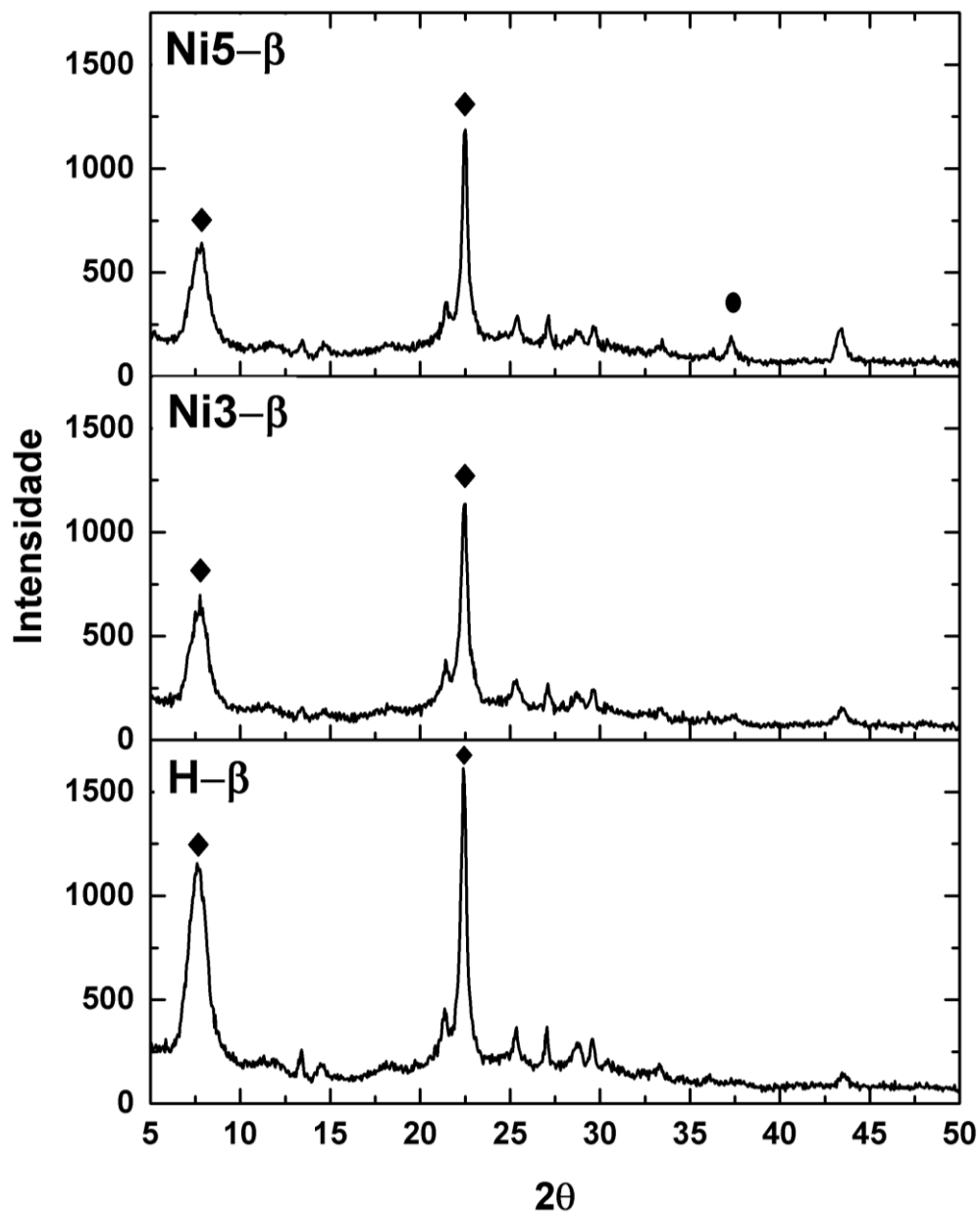


Figura 11. Padrões de difração de raios X para os catalisadores H-β, Ni3-β e Ni5-β. Picos de difração correspondentes às (♦) zeólitas-β e ao NiO (●).

#### 4.2.2.2 Determinação da composição química

Os catalisadores foram submetidos à análise química por FAAS para determinação da razão silício:alumínio (SAR) e dos teores de níquel. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química dos catalisadores baseados em H-beta sintetizada (H- $\beta$ ) e zeólitas- $\beta$  sintetizadas e impregnada com 3% (Ni3- $\beta$ ) e 5 % de níquel (Ni5- $\beta$ ).

Catalisador	Razão silício:alumínio (SAR)	Composição teórica de Ni (%)	Composição medida de Ni (%)
H- $\beta$	18	-	-
Ni3- $\beta$	23	3,0	3,4
Ni5- $\beta$	22	5,0	5,5

H- $\beta$ : H-beta sintetizada; Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ : H-beta sintetizada impregnada com 3 e 5 % de níquel (m/m), respectivamente; SAR (razão silício:alumínio) e quantidade de níquel impregnado foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama (item 3.5.3 da parte experimental).

Os valores de SAR variaram de 18 a 23 mostrando uma pequena variação após a impregnação do catalisador (H- $\beta$ : 18) com os diferentes teores de níquel (Ni3- $\beta$ : 23 e Ni5- $\beta$ : 22). As alterações nos valores de SAR estão diretamente ligadas a variações na acidez do catalisador. No entanto, não é possível prever se variações desta magnitude (18 para 22 e 23) irão influenciar diretamente na acidez e no desempenho dos catalisadores baseados em H-beta e também em HZSM-5, conforme já discutido no Item 4.1.2.2.<sup>149</sup> De acordo com Kelkar et al.<sup>67</sup>, diferenças desta ordem de magnitude são consideradas pequenas para que se chegue a uma conclusão relativa à acidez dos catalisadores, tendo as mesmas por base. Portanto, alterações nas características ácidas, neste caso, provavelmente, estão relacionadas a outros fatores.

Os teores de níquel foram de 3,4% para H- $\beta$  impregnada com 3,0% de níquel e de 5,5% para H- $\beta$  impregnada com 5,0% de níquel. Os resultados estão de acordo com os valores esperados e definidos na etapa de síntese dos catalisadores (Item 3.4).

### 4.2.2.3 Caracterização textural

A influência da impregnação de níquel nas propriedades físicas da H- $\beta$  foi avaliada por análise de adsorção de nitrogênio, através do método BET e *t-plot* (Item 3.5.5 da Parte Experimental) e os resultados constam na Tabela 6. A área superficial específica de H- $\beta$  foi de 547 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e está de acordo com a média dos valores (508 – 618 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) descritos na literatura.<sup>88,89,150</sup> A variabilidade estimada para a medida da área superficial e volume de micro e meso poros para zeólitas é de 10%.<sup>151,152</sup> Desta forma, a alteração nos valores da área superficial e no volume de microporos, após a impregnação de 3 e 5% de níquel, está dentro da variação experimental da técnica. Isso indica que, os cristais de NiO, detectados através de XRD (Item 4.2.2.1), não bloquearam os poros da Ni5- $\beta$ , devido provavelmente o tamanho dos cristais de NiO (18,8 nm) serem maiores que o diâmetro do poro do catalisador (7 – 11 nm, **Tabela 6**). Os volumes de mesoporos sofreram redução de 0,31 para 0,17 e 0,13 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> em Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ , respectivamente (Tabela 6). A variação nos valores de área superficial, dentro do erro experimental, após a impregnação também foi relatada em outros trabalhos da literatura quando zeólita- $\beta$  foi impregnada com 2,7 e 5,0 m/m% de níquel (608 para 581 e 552 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente) e aplicadas à oligomerização heterogênea de etileno<sup>88</sup> e impregnada com 7 m/m% de níquel (618 – 578 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) para utilização como catalisador na hidroreforma catalítica de polietileno.<sup>89</sup>

Tabela 6. Análise textural dos catalisadores baseados em H-beta sintetizada (H- $\beta$ ) e zeólitas- $\beta$  sintetizadas e impregnadas com 3% (Ni3- $\beta$ ) e 5 % de níquel (Ni5- $\beta$ ).

Catalisador	A <sub>BET</sub> * (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> * (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> * (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d (nm)
H- $\beta$	547	0,15	0,31	11
Ni3- $\beta$	525	0,17	0,17	7,4
Ni5- $\beta$	497	0,16	0,13	11

\*Desvio padrão relativo estimado das análises é de 10%; A<sub>BET</sub>: área superficial específica obtida pelo método BET (área total, item 3.3.2 da Parte Experimental); V<sub>micro</sub>: volume de poros referente à contribuição de microporos obtido pelo método *t-plot*; V<sub>meso</sub>: volume de poros referente à contribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH (item 3.3.2 da Parte Experimental).



#### 4.2.2.4 Acidez dos catalisadores

Os perfis das curvas de dessorção de amônia à temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD) para os catalisadores baseados em H-beta são apresentados na Figura 12. O primeiro pico (P1), correspondente aos sítios ácidos fracos e foi registado em uma faixa de temperatura entre 145 e 163 °C. Os sítios moderadamente fortes, segundo pico, entre 337 e 363 °C e o terceiro pico, que se refere aos sítios ácidos fortes, foi registado em uma faixa de temperatura de 484 à 504 °C.

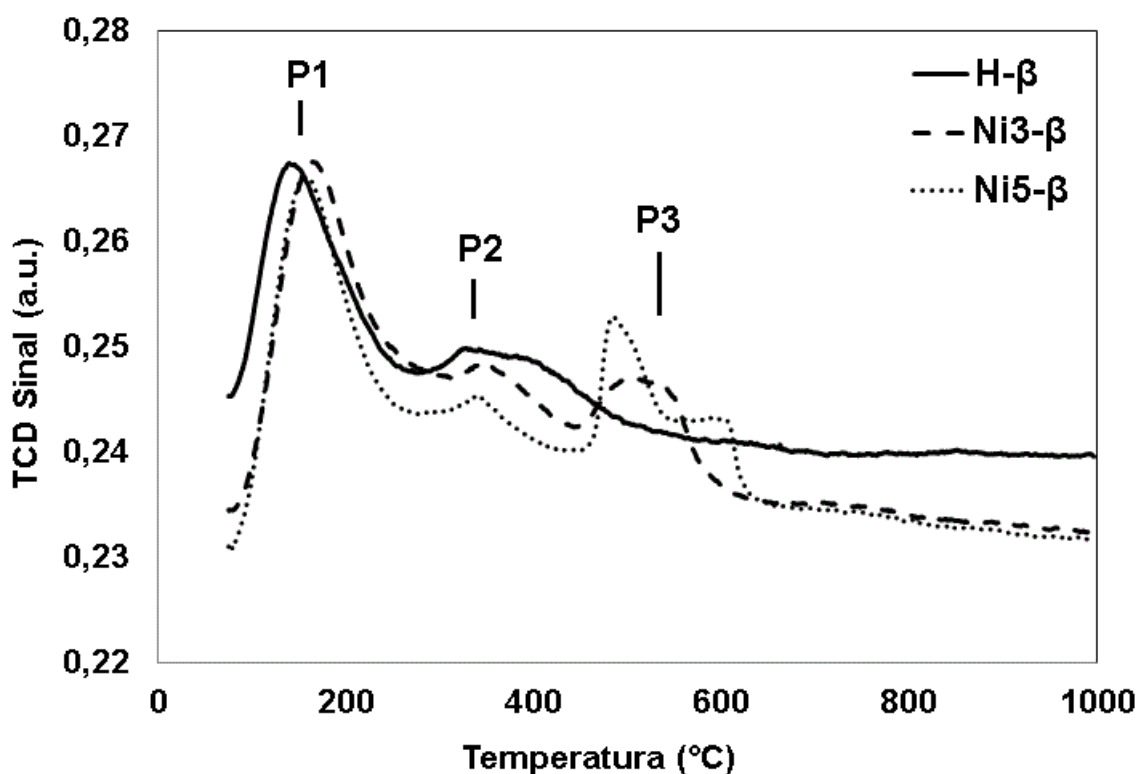


Figura 12. Perfis de dessorção da amônia à temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD) da H-beta sintetizada (H-β) e zeólitas-β sintetizadas e impregnada com 3% (Ni3-β) e 5 % de níquel (Ni5-β); P1: picos referente aos sítios ácidos fracos; P2: sítios ácidos moderadamente fortes; P3: sítios ácidos fortes; TCD no eixo y diz respeito ao sinal do detector de condutividade térmica. Condições experimentais empregadas na obtenção destes dados estão descritas no item 3.5.4.

A Tabela 7 resume os dados referentes à força e concentração dos sítios ácidos nos catalisadores baseados em H-beta. A quantidade total de sítios ácidos ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) aumentou quando o catalisador H-β foi impregnado com

níquel, passando de 860,7  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (H- $\beta$ ) para 1912,7 e 1995,5  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , quando 3 e 5% de níquel foram impregnados, respectivamente. Destaca-se a formação de um terceiro pico a altas temperaturas após a impregnação de H- $\beta$  com níquel, indicando a presença de sítios ácidos fortes. Observou-se também o aumento na quantidade ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) de sítios ácidos fracos e um aumento mais discreto de sítios ácidos moderadamente fortes, após a impregnação com níquel. Além disso, um pequeno deslocamento da temperatura máxima de dessorção foi observada no caso dos sítios ácidos fracos dos catalisadores após a impregnação de níquel, indicando aumento da força dos sítios ácidos fracos. Embora os sítios ácidos fracos e moderadamente fortes sejam quantificados separadamente, a força ácida atribuída a eles é semelhante. O erro experimental não foi estimado pois as análises foram feitas apenas uma vez.

Lee et al.<sup>87</sup> consideraram como significativo variações de concentração bem menos expressivas. O estudo, primeiramente, caracterizou H-beta impregnada com níquel, tungstênio e ambos os metais. Os catalisadores foram usados em experimentos de abertura de anel do 1-metil naftaleno. Os autores encontraram que, após a impregnação, a intensidade dos picos referentes aos sítios ácidos fracos e fortes foi alterada, enquanto que as temperaturas sofreram deslocamentos negligenciáveis (temperatura máxima não estava disponível). Os sítios ácidos fracos aumentaram de 469  $\mu\text{mol/g}$  (H-beta) para 484  $\mu\text{mol/g}$  (H-beta impregnada com níquel) e os sítios ácidos fortes aumentaram de 389  $\mu\text{mol/g}$  (H-beta) para 412  $\mu\text{mol/g}$  (H-beta impregnada com níquel). A ausência do terceiro pico é consequência do processo de redução do óxido metálico.

Tabela 7. Perfil ácido (quantidade total de sítios ácidos, distribuição da força ácida e temperatura máxima de dessorção) dos catalisadores H-beta sintetizada (H-β) e zeólitas-β sintetizadas e impregnada com 3% (Ni3-β) e 5 % de níquel (Ni5-β), determinados mediante os perfis das curvas de dessorção de amônia à temperatura programada - NH<sub>3</sub>-TPD (Item 3.5.4).

Catalisador	T <sub>max</sub> (°C) <sup>1</sup>			Distribuição dos sítios ácidos (μmol g <sup>-1</sup> )			Quantidade total de sítios ácidos (μmol g <sup>-1</sup> )
	T1	T2	T3	fraco	moderado	forte	
H-β	145	343	-	605,9	254,8	-	860,7
Ni3-β	163	341	504	1231,8	344,3	336,6	1912,7
Ni5-β	156	337	484	1091,5	413,1	490,9	1995,5

T1: temperatura máxima de dessorção do sítio ácido fraco; T2: temperatura máxima de dessorção do sítio ácido moderado; T3: temperatura máxima de dessorção do sítio ácido forte; Condições experimentais empregadas para obtenção destes dados estão descritas no item 3.5.4.

A amônia interage com a maioria dos sítios ácidos devido ao pequeno tamanho da sua molécula e também dada a sua basicidade. Sendo assim a técnica NH<sub>3</sub>-TPD não é capaz de classificar a natureza desses sítios ácidos. A classificação entre sítios ácidos de Brönsted (BAS do inglês *Brönsted acid site*) e de Lewis (LAS do inglês *Lewis acid site*) foi determinada por meio de FTIR após a adsorção de piridina (Py-FTIR) à H-beta, como mostrado na Figura 13. O sítio ácido de Brönsted corresponde à banda 1545 cm<sup>-1</sup> atribuída ao íon piridíneo (protonação da piridina no sítio ácido de Brönsted). A banda em 1445 cm<sup>-1</sup> refere-se à molécula de piridina interagindo por coordenação com os sítios ácidos de Lewis. A banda em 1490 cm<sup>-1</sup> relaciona-se a interação da piridina com ambos os sítios ácidos (Brönsted e Lewis).<sup>153</sup> Observa-se o aumento na intensidade da banda no comprimento de onda referente aos sítios ácidos de Lewis (1445 cm<sup>-1</sup>) e uma diminuição na intensidade no comprimento de onda referente aos sítios ácidos de Brönsted (1545 cm<sup>-1</sup>) após impregnação de níquel ao catalisador precursor (H-β). Na literatura, o mesmo comportamento foi encontrado com a H-beta impregnada a úmido com 10% de níquel e usada na hidroisomerização de nafta comparativamente à H-beta impregnada com 0,2% de platina e H-beta contendo ambos os metais (catalisador bi-metálico).<sup>149</sup> Entretanto, no presente estudo o Ni3-β não mostrou um aumento na intensidade da banda referente ao estiramento piridina, adsorvida no LAS.

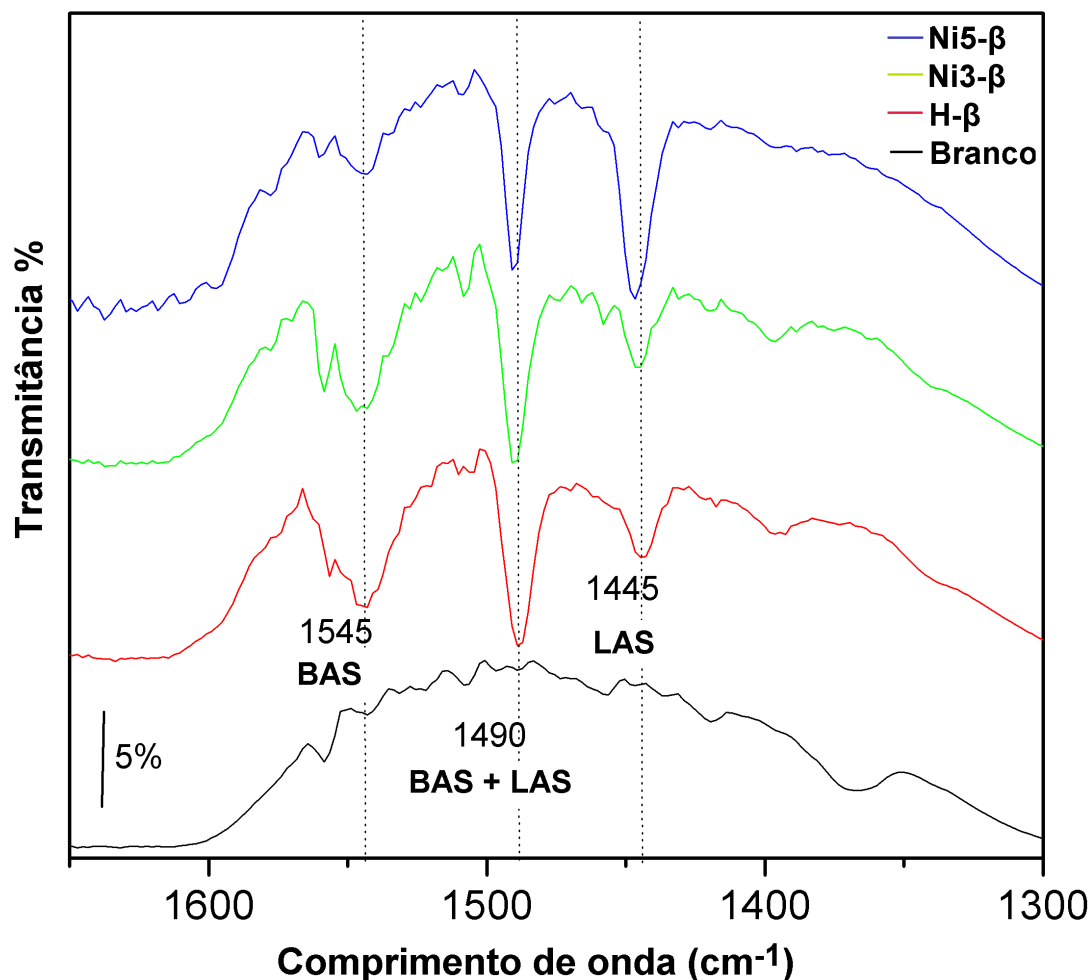


Figura 13. Espectros de FTIR obtidos após adsorção de piridina nos catalisadores H-beta sintetizada (H- $\beta$ ) e H-beta sintetizada e impregnada com 3% (Ni3- $\beta$ ) e 5% de níquel (Ni5- $\beta$ ). BAS: sítios ácidos de Brønsted; LAS: sítios ácidos de Lewis.

O aumento na intensidade do pico referente aos sítios ácidos de Lewis (Figura 13) e a formação de um terceiro pico a temperaturas mais elevadas no perfil de dessorção de amônia (Figura 12 e Tabela 7) estão provavelmente relacionados à presença de óxido de níquel (NiO) na superfície da zeólita após sua impregnação. Iliopoulou et al.<sup>82</sup> usaram catalisadores baseados em HZSM-5 modificados com teores variados (1, 5 e 10 m/m %) de níquel e cobalto na pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica comercial (Lignocel HBS 150 – 500). Os autores relataram um aumento na concentração de sítios ácidos de Lewis, após a impregnação (HZSM-5: 18,1  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , enquanto que o mesmo parâmetro de concentração na HZSM-5 impregnada com níquel variou de 43,9 – 54,9  $\mu\text{mol g}^{-1}$  e com cobalto de 35,4 – 45,9  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). Eles atribuíram o

aumento dos sítios ácidos de Lewis à formação dos óxidos correspondentes dos metais impregnados (NiO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, confirmados por XRD), que podem atuar como centros ácidos de Lewis. A caracterização da concentração de sítios ácidos, do estudo citado anteriormente, foi realizada apenas através de Py-FTIR e, por esse motivo, não é possível identificar alterações no perfil de dessorção da amônia (surgimento de pico a temperatura mais elevada) para comparação com o presente estudo. Yung et al.<sup>154</sup> encontraram um perfil de dessorção de amônia muito semelhante ao presente trabalho na HZSM-5 modificada com 3,1 m/m % NiO, com pico de dessorção adicional em 500 – 525 °C, enquanto que, os catalisadores baseados em HZSM-5 e HZSM-5 modificada com níquel não apresentaram este pico em temperatura elevada. O estudo não apresentou a identificação dos sítios ácidos mensurados (BAS e LAS). Os catalisadores foram utilizados no *upgrading* dos vapores de pirólise de biomassa de pinus.

Na Figura 13 percebe-se que a redução na intensidade do pico referente aos BAS é mais pronunciada em Ni5-β do que em Ni3-β. Alguns autores atribuem a redução nos sítios ácidos de Brønsted à possibilidade de ocorrência de fenômenos de troca iônica, onde o próton do sítio ácido de Brønsted (Si-OH-Al) é substituído pelo cátion do metal a ser impregnado (Ni<sup>+</sup>).<sup>30,155</sup> Muitas vezes a redução dos sítios ácidos de Brønsted é reflexo do bloqueio dos poros do catalisador pelo óxido metálico.<sup>30</sup> No entanto, como descrito anteriormente, não houve redução significativa da área superficial após a impregnação com níquel (Item 4.2.2.3), não indicando o bloqueio dos poros.

O aumento na quantidade total de sítios ácidos (Tabela 7) está, provavelmente, relacionada à presença de NiO atuando como novos sítios ácidos de Lewis.<sup>87</sup> O aumento na quantidade de sítios ácidos totais também é observada na Ni3-β, embora a presença de NiO não tenha sido confirmada por XRD, possivelmente pelo tamanho dos cristais estar abaixo do limite de detecção técnica.

### 4.2.3 Caracterização dos vapores de pirólise provenientes de MDF pré-tratada por meio de PY-GC/MS

A Figura 14A mostra o perfil cromatográfico dos vapores de pirólise convencional de MDF80 e a Tabela 8 apresenta a distribuição das classes de compostos tentativamente identificados nos vapores de pirólise obtidos por PY-GC/MS. Para facilitar a comparação entre os resultados alcançados na pirólise convencional e catalítica, os dados são apresentados de maneira conjunta na Tabela 8 e Figura 14. A lista completa dos compostos tentativamente identificados, com seus respectivos LTPRI, áreas cromatográficas percentuais e classes químicas, consta da Tabela AIII do Apêndice II.

Os 45 compostos tentativamente identificados no bio-óleo proveniente de pirólise convencional foram classificados como: compostos oxigenados (compostos-O) que totalizam 60,19% da área cromatográfica percentual e compostos fenólicos, que somam 15,82% (Tabela 8). O composto majoritário, ou seja, de maior área cromatográfica percentual (30,71%) presente nos vapores de pirólise térmica de MDF80, foi identificado como derivado de açúcares (pico # 141, Figura 14A), somente por meio do seu espectro de massas, devido à deformação do formato gaussiano do pico, que impede que seja feita uma determinação apropriada de LTPRI. Esta deformação se deve ao fato de os derivados de açúcares possuírem diversos grupos polares em sua estrutura molecular (por ex. álcool e cetona), apresentando, portanto forte interação com a fase estacionária da coluna cromatográfica.<sup>126</sup> Outros dois compostos eluem na mesma região de tempo de retenção, onde elui o derivado de açúcares (43, metóxi eugenol e # 57, 3,4-dimetóxi-acetofenona, Figura 14A). Dado o formato não ideal dos picos (# 43, # 57 e # 141) nesta região, devido à coeluição parcial dos mesmos, as áreas cromatográficas percentuais dos três compostos foram obtidas por aproximação. O pico referente ao derivado de açúcares está destacado por um círculo na Figura 14A (tempo de retenção entre 38 e 43 min). Alguns trabalhos descritos na literatura, investigaram as condições para a produção de derivados de açúcares, como o levoglucosano, através de pirólise de biomassa devido sua importância em processos de síntese orgânica e variados ramos da indústria química.<sup>104</sup> Entretanto, no caso do presente trabalho, objetiva-se valorizar a composição

através do aumento da quantidade de compostos fenólicos para manufatura de outros produtos na indústria<sup>102,103</sup> e/ou de hidrocarbonetos aromáticos, que tornem a composição do bio-óleo mais próxima a de combustíveis de transporte.<sup>21,67</sup>

Os compostos pertencentes à classe dos compostos fenólicos representaram 15,82 % da área cromatográfica percentual, sendo os compostos com área (%) majoritária: siringol (# 29; 4,39%) 4-vinil-guaiacol (# 28; 2,55%) e metóxi-eugenol (# 41; 1,67%) (Tabela 8 e Figura 14A). Os compostos fenólicos, conforme já mencionado na Item 4.1.3, desempenham um papel muito importante na indústria química, principalmente, para a produção de compostos da Química Fina.

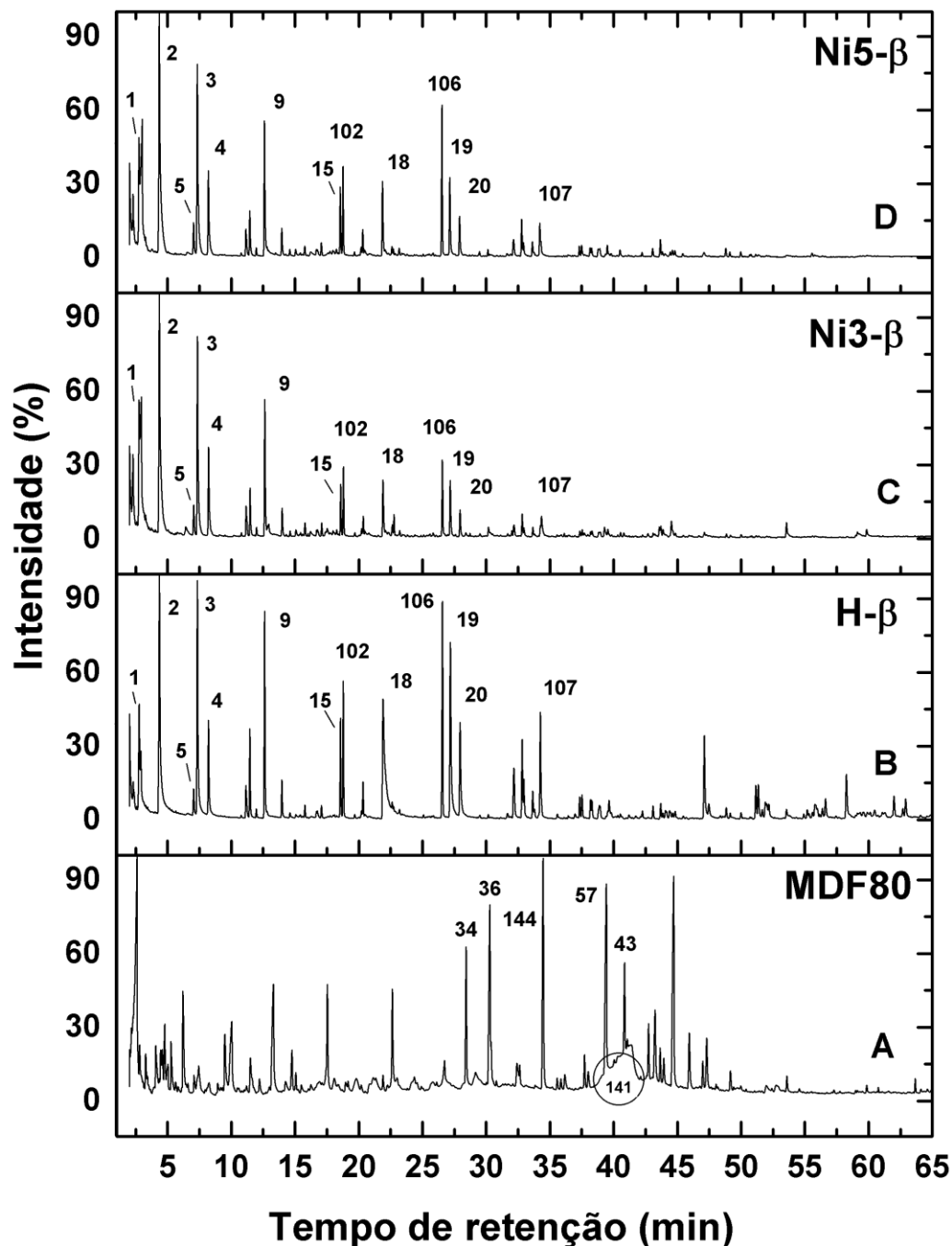


Figura 14. Perfil cromatográfico dos vapores de (A) pirólise não catalítica e pirólise catalítica sobre (B) H- $\beta$ , (C) Ni3- $\beta$ , (D) Ni5- $\beta$ , usando MDF80 como biomassa. O símbolo do metal seguido do número indica que a H- $\beta$  foi sintetizada com 3 ou 5% de níquel. Picos identificados: (1) benzeno; (2) tolueno; (3) *p*-xileno/*m*-xileno; (4) *o*-xileno; (5) etil benzeno; (9) 1,2,4 trimetilbenzeno; (15) dureno; (18) naftaleno; (19) 2-metil-naftaleno; (20) 1-metil-naftaleno; (34) 4-vinil-guaiacol; (36) siringol; (43) metóxi-eugenol; (57) 3,4-dimetóxi-acetofenona; (102) 1,2,3,5-tetrametil-benzeno; (106) pentametilbenzeno; (107) hexametil-benzeno; (141) derivado de açúcar; (144) álcool veratrol. A numeração dos picos está de acordo com a Tabela AIII do Apêndice II. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.



Tabela 8. Área cromatográfica percentual e distribuição geral das classes tentativamente identificadas nos vapores de pirólise convencional e catalítica de resíduos de MDF80 usando catalisadores H-beta de partida (H-β) , zeólita impregnada com 3% de níquel (Ni3-β) e com 5% de níquel (Ni5-β). Parte experimental descrita na Item 3.6.

Classes de compostos		MDF80	H-β	Ni3-β	Ni5-β
		Área (%) <sup>1</sup> /SD <sup>2</sup>			
Compostos-O		60,19±0,08b	0,67±0,01a	9,41±2,76a	1,75±0,23a
Fenólicos		15,82±0,11b	nd	4,75±1,71a	0,89±0,19a
Hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH)	BTEX	nd	23,51±1,05b	39,35±3,96a	38,65±2,73a
	outros alquil-benzenos, OA	nd	24,73±0,24a	19,33±3,64a	22,6±3,43a
	indanos	nd	0,45±0,03a	0,37±0,02a	0,36±0,04a
Σ MAH		nd	48,69±0,54a	59,08±5,41a	61,61±0,52a
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	naftalenos	nd	29,53±1,10a	11,12±0,79b	15,43±0,36c
	PAH > 3 anéis	nd	7,18±0,69b	nd	0,49±0,03a
Σ PAH		nd	36,71±1,26b	11,12±0,79a	15,93±0,28a
Σ AH		nd	85,40±1,81a	70,20±5,98a	77,54±0,80a

<sup>1</sup> Calculado de acordo com o item 3.6; <sup>2</sup> SD: desvio padrão; nd: não detectado; Valores de média, na linha, seguidos da mesma letra (a, b, c) não apresentam diferença significativa, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ); MDF80: MDF residual submetido à lavagem na temperatura de 80°C, conforme Item 3.2.2. Condições experimentais para realização desta análise estão descritas no item 3.6.

Compostos nitrogenados (compostos-N) não foram identificados nos vapores de pirólise de MDF80 e esta ausência é, provavelmente, decorrente do pré-tratamento ao qual a biomassa foi submetida, para remoção de compostos contendo nitrogênio (Item 3.2). A eficiência do pré-tratamento foi comprovada através da análise elementar discutida no item 4.2.1. A biomassa de E-MDF/Mel pré-tratada (MDF80) apresentou teores de nitrogênio (0,4%) semelhante à maioria das biomassas lignocelulósicas,<sup>145</sup> conforme dados apresentados no Item 4.2.2. A inclusão deste pré-tratamento representa um avanço em termos de segurança do processo de pirólise, já que minimiza riscos relacionados à presença de nitrogênio na biomassa, que é drasticamente diminuída, minimizando risco de liberação de compostos nitrogenados tóxicos, durante o processo.<sup>96</sup>

#### **4.2.4 Caracterização dos vapores de pirólise catalítica de MDF tratada usando H-beta impregnada com níquel**

O metal níquel impregnado à zeólitas tem promovido o aumento do rendimento de MAH em processos de pirólise de diversas biomassas, conforme já apresentado no item 2.2.3. A primeira parte do presente trabalho utilizou HZSM-5 impregnada com diferentes metais (cobalto, ferro, nióbio, níquel e zinco) como catalisadores na pirólise analítica de resíduos de MDF (E-MDF/Mel). Os resultados apresentados e discutidos no Item 4.1.4 mostraram que Ni5S (HZSM-5 sintetizada e impregnada com 5% de níquel) apresentou o melhor desempenho em termos de seletividade para compostos da mistura BTX, quando comparado aos demais catalisadores impregnados e também ao precursor (HZSM-5S). Desta forma, o níquel apresentou-se como o metal mais promissor para a impregnação na H-beta visando a produção de MAH a partir da pirólise catalítica de MDF80.

O perfil cromatográfico dos vapores de pirólises usando H-beta como catalisador, é mostrado na Figura 14B-D. A Tabela 8 apresenta a distribuição das classes de compostos identificados nos vapores pirolíticos. Em ambos, visualiza-se, claramente, o efeito dos catalisadores na alteração do perfil cromatográfico e, conseqüentemente, na composição do bio-óleo, quando comparados aos vapores de pirólise não-catalítica (Figura 14A). Destaca-se a ausência ou a redução na intensidade dos picos cromatográficos referentes aos compostos-O e fenólicos [4-vinil-guaiacol (# 34), siringol (# 36), álcool veratrol (# 144), 3,4 dimetóxi acetofenona

(# 57) e metóxi-eugenol (# 43)] nos experimentos catalíticos, que possuem alta intensidade cromatográfica nos vapores de pirólise não-catalítica. O composto identificado como derivado de açúcar (# 142) não foi detectado em cromatogramas de bio-óleos originários de pirólises catalíticas. Tais resultados evidenciam o desempenho da H-beta e da mesma impregnada com níquel na desoxigenação dos vapores de pirólise.<sup>73</sup> Os picos que aparecem nos cromatogramas, obtidos por pirólise catalítica, nos mesmos tempos de retenção ( $t_R$ ) ou em  $t_R$  próximos aos dos compostos citados acima designam outros componentes. Como por exemplo, o hexametil-benzeno (# 107,  $t_R = 34,25$  min), que foi tentativamente identificado nos vapores de pirólises catalíticas e o composto álcool veratrol (# 144,  $t_R = 34,39$  min) tentativamente identificado apenas nos vapores de pirólise convencional e catalítica de Ni3- $\beta$ , os quais apresentam  $t_R$  semelhantes, resultando em coeluição parcial. Um outro exemplo é o do pentametil-benzeno (# 106,  $t_R = 26,53$  min), tentativamente identificado nos vapores de pirólises catalíticas, enquanto que, 4-etil-guaiacol (# 32) está presente apenas nos vapores de pirólise de MDF80 e elui em tempo de retenção próximo ao pentametil-benzeno ( $t_R = 26,68$  min). Destaca-se, também, a formação de novos compostos, pertencentes exclusivamente à classe dos AH, nos vapores de pirólise catalítica, que serão discutidos a seguir. A lista completa dos compostos tentativamente identificados nos vapores de pirólise catalítica, com seus respectivos LTPRI, as áreas percentuais e as classes químicas, é apresentada na Tabela AIII (Apêndice II).

Os 63 compostos tentativamente identificados nos vapores condensáveis de pirólises catalíticas foram divididos em quatro classes química principais: compostos-O, compostos fenólicos, MAH e PAH. Os grupos de maior importância econômica ou ambiental ganharam subdivisões, como é o caso do MAH [composto de BTEX, outros alquil-benzenos (OA) e indanos] e PAH (naftalenos e PAH > 3 anéis, onde PAH > 3 anéis designa os PAH em cujas estruturas observa-se a presença de mais de três anéis aromáticos). Na Tabela 8 é possível comparar a área cromatográfica percentual média das classes citadas acima, nos diferentes processos de pirólise catalítica de MDF80. Os valores de médias de percentual de área cromatográfica seguidos da mesma letra, não apresentam diferença significativa entre si, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Os processos catalíticos com H- $\beta$ , Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$  geraram excelentes resultados no que diz respeito à produção de AH e à desoxigenação dos vapores de

pirólise. A H- $\beta$ , catalisador sintetizado (Item 3.4) e usado como zeólita base para a impregnação de níquel, alcançou a maior taxa de desoxigenação dentre os catalisadores testados (~ 99%) com área cromatográfica percentual de compostos fenólicos de apenas 0,67%. A segunda taxa de desoxigenação mais alta foi da Ni5- $\beta$  (~ 97%), seguida da Ni3- $\beta$  (~ 81%). A área cromatográfica percentual de compostos-O e fenólicos foi de 9,41 e 4,75% com Ni3- $\beta$  e 1,75 e 0,89% com Ni5- $\beta$ . Entretanto, devido ao desvio padrão das medidas, apresentado pela média das áreas cromatográficas percentuais, não há diferença significativa entre os resultados, segundo o teste de Tukey (Tabela 8). A área cromatográfica percentual de AH (MAH + PAH) foi predominante nos vapores condensáveis de pirólise catalítica variando de 70,20 a 85,40%. Destacam-se os elevados teores de MAH que variaram de 48,69 a 61,61%. A classe de PAH também apresentou área cromatográfica percentual expressiva, principalmente, com o uso do catalisador precursor (H- $\beta$ , PAH: 36,71%), mas sofreu redução quando os catalisadores impregnados com metais foram utilizados no processo, como se pode observar na Tabela 8.

A H-beta foi especialmente eficiente na desoxigenação dos vapores de pirólise de MDF80. Isto se reflete na qualidade e estabilidade química do bio-óleo, visto que, a presença de compostos oxigenados é indesejável, nos casos em que o objetivo é a produção de um bio-óleo com composição próxima daquela dos líquidos combustíveis.<sup>56</sup> Por ser uma zeólita microporosa porém com poros largos (~6 x ~7 Å), os poros da H-beta podem facilitar a entrada de compostos oxigenados derivados da degradação térmica dos componentes da biomassa, permitindo que a conversão desses seja mais eficiente.<sup>70</sup> Outro ponto relevante foi o alto rendimento em AH nos vapores de pirólise catalítica de MDF80. Os estudos apresentados na literatura também mostram resultados que indicam o aumento do rendimento de AH e a desoxigenação do bio-óleo em pirólise catalítica de outras variedades de biomassa [caule de girassol, cedro, caule de macieira, *Fallopia japonica* (espécie de erva perene), celulose e madeira de eucalipto] sobre a H-beta.<sup>27,30,73,75</sup> A presença de H-beta (SAR = 100) na pirólise catalítica (reator de leito fixo, razão biomassa/catalisador 1:3) de *Fallopia japonica* aumentou o rendimento de hidrocarbonetos (alifáticos, BTX, PAH) em aproximadamente 12% na fração leve do bio-óleo (compostos com ponto de ebulição < 300 °C). Os resultados foram, posteriormente, comparados ao que se obteve em uma pirólise da mesma zeólita impregnada com cobre.<sup>27</sup> A seletividade à mistura de compostos BTEX e naftaleno

também foi aumentada na pirólise catalítica de celulose usando como catalisador a H-beta (SAR = 25), mas foi inferior à alcançada com a HZSM-5. Os autores atribuíram este desempenho inferior à desativação do catalisador, devido à formação de coque.<sup>73</sup> No estudo de Chaihad et al.<sup>75</sup> a H-beta (SAR = 28) foi empregada no processo de pirólise catalítica em reator de leito fixo (500 °C, com taxa de aquecimento de 1000 °C min<sup>-1</sup>, razão catalisador/biomassa de 2/1) e alcançou conversão de 100% a AH no bio-óleo bruto, com a biomassa de cedro e caule de girassol. A taxa de conversão a AH foi menor quando a pirólise foi conduzida com a biomassa *Fallopia japônica* e caule de macieira (56,2 e 75,5%, respectivamente).

A impregnação de níquel à H-β aumentou a seletividade do processo pirolítico para geração de BTEX, quando comparada ao catalisador precursor (23,51 – 39,35 e 38,65% para Ni3β-H e Ni5β-H, respectivamente, Tabela 8). O gráfico de barras da Figura 15 mostra os valores de área (%) individual, alcançados na pirólise catalítica, de cada composto da mistura BTEX. Todos os compostos individuais da mistura sofreram aumento significativo da área cromatográfica percentual, quando as H-beta impregnadas com níquel foram usadas no processo, segundo o teste de Tukey. Pode-se observar que a área cromatográfica percentual de tolueno foi, especialmente, aumentada (H-β: 9,58%, para Ni3-β: 16,99% e para Ni5-β: 17,09%), seguido de xilenos (H-β: 9,95%, para Ni3-β: 14,82% e Ni5-β: 15,28%), benzeno (H-β: 3,02%, para Ni3-β: 6,03% e para Ni5-β: 4,78%) e etil benzeno (H-β: 0,77%, para Ni3-β: 1,46% e para Ni5-β: 1,48%) (Figura 15 e Tabela AIII do Apêndice II). As classes de OA e indanos não apresentaram aumento significativo na área cromatográfica percentual com Ni3-β e Ni5-β, se comparados à H-β. De maneira geral, os catalisadores impregnados com níquel apresentaram uma tendência ao aumento da produção de MAH (BTEX, OA e indanos) quando comparados ao catalisador precursor (H-β). A presença de MAH valoriza o bio-óleo se o mesmo estiver sendo produzido para a indústria de compostos químicos. Sabe-se que, a mistura BTEX desperta interesse no ramo industrial como precursor de inúmeros compostos. O tolueno, por exemplo, é utilizado como matéria-prima para a produção de benzeno e seus derivados, medicamentos, corantes, etc. Já o *p*-xileno é utilizado como matéria-prima industrial na produção de ácido tereftálico, precursor de tereftalato de polietileno (PET) que, por sua vez, é usado em vários outros ramos da indústria.

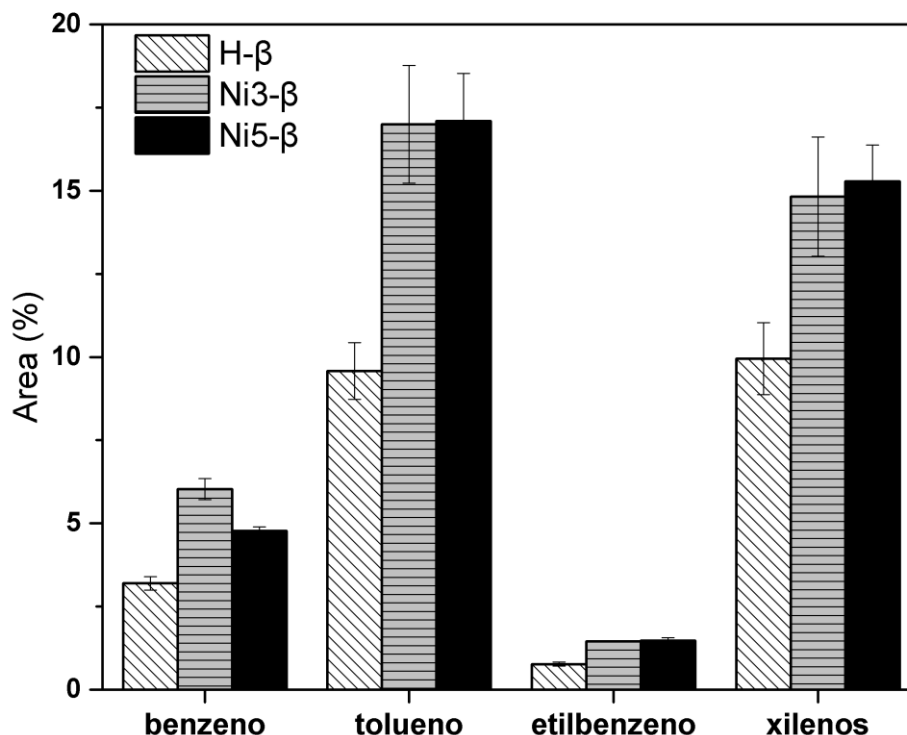


Figura 15. Seletividade dos catalisadores baseados em H-beta aos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). H-β: H-beta sintetizada; Ni3-β: H-β impregnada com 3% de níquel; Ni5-β: H-β impregnada com 5% de níquel; Área (%) indica a área cromatográfica percentual de cada composto. Procedimento cromatográfico está descrito no item 3.6.

Apesar dos excelentes resultados alcançados pela H-β, os altos teores de PAH produzidos na pirólise que empregou este catalisador merecem atenção. Os PAH são compostos altamente tóxicos e sua presença em combustíveis de transporte não é desejada.<sup>111</sup> Yu et al. ao empregarem variadas zeólitas (HZSM-5, H-modernita, H-beta) em pirólises de lignina, verificaram que a H-beta conduziu a valores mais expressivos de PAH se comparada à HZSM-5 e à modernita, por exemplo.<sup>70</sup> Esse fato, mais uma vez, está relacionado aos poros mais largos do catalisador, que facilitam a difusão de compostos primários de pirólise e a produção de PAH nos sítios ácidos do catalisador, que por sua vez, podem levar ao aumento da produção de coque, que resultam na desativação do catalisador.<sup>21,68</sup> No presente trabalho não foi possível estimar o valor de coque produzido, em decorrência de limitações experimentais. Entretanto, verificou-se que os PAH foram formados e altas taxas de conversão foram alcançadas pelo uso da H-beta. Este fato se explica, provavelmente, devido à alta razão catalisador/biomassa (5/1) que garantiu sítios

ácidos disponíveis para as reações, mesmo com eventual produção de coque. O uso de razões elevadas de catalisador/biomassa é comum em pirólise e tem como objetivo justamente garantir que o catalisador cumprirá sua função no processo, mesmo que parte dele seja desativada pela formação de coque.<sup>23,68,156</sup>

A impregnação de níquel ao catalisador precursor propiciou excelentes taxas de redução de PAH no bio-óleo das pirólises, especialmente daqueles com maior número de anéis aromáticos, que por sua vez apresentam toxicidade mais elevada do que derivados de naftaleno, por exemplo. Os valores de área cromatográfica percentual foram reduzidos de 36,71 (H-β) para 11,12 e 15,93% quando Ni3-β e Ni5-β foram utilizados no processo, respectivamente. A classe de naftalenos passou de 29,53 para 11,12% quando Ni3-β foi o catalisador empregado, enquanto que, os PAH > 3 anéis não foram identificados, neste caso. Os PAH, apesar de representarem eficiência por parte do catalisador (H-β) na desoxigenação dos produtos de pirólise, são compostos que colocam em risco a saúde e o meio ambiente, pois são considerados compostos tóxicos e carcinogênicos.<sup>101,110</sup> A produção indesejada de AH pesados é enfrentada na indústria petroquímica, que por sua vez descarta estes produtos de baixo valor originários da reforma como uma mistura de óleo pesado para aumentar a viscosidade de óleo de ciclo leve.<sup>157</sup>

A redução do teor de PAH após a impregnação com níquel pode ser explicada pela presença de espécies metálicas incorporadas ao catalisador. Os catalisadores bifuncionais (que contêm sítios ácidos e metálicos) de H-beta impregnada com níquel têm sido empregados em reações de abertura de anéis com o objetivo de reduzir o teor de PAH em amostras como diesel e bio-óleo de pneus residuais devido à capacidade do níquel em romper ligações C – C.<sup>19,87</sup> O catalisador bifuncional é também empregado em processos de hidrocraqueamento, muito efetivo na conversão de PAH em BTX, onde é responsável por reações de hidrogenação e craqueamento através da combinação do metal com os sítios ácidos do suporte zeolítico.<sup>81</sup> Portanto, a presença dos sítios metálicos em Ni3-β e Ni5-β contribuiu para a redução no teor de compostos indesejados (PAH). A transformação de PAH, como naftalenos e seus derivados, em MAH ocorre em duas etapas. A primeira etapa está associada a reações de hidrogenação do anel aromático nos sítios metálicos, com a formação da tetralina ou seus derivados. A segunda etapa ocorre nos sítios ácidos do catalisador, responsável pelo craqueamento do anel naftênico, dando origem a compostos com apenas um anel aromático (MAH, como

por exemplo BTEX).<sup>19</sup> Este relato está de acordo com o aumento da área cromatográfica percentual de BTEX nos vapores de pirólise catalítica quando do uso de catalisadores impregnados com níquel, conforme resultados apresentados nas Tabela 8 e Figura 15.

A variação no teor de níquel acarretou em algumas diferenças na distribuição dos compostos. Uma tendência à maior produção de BTEX foi observada para Ni3-β em decorrência da maior seletividade de benzeno (Ni3-β: 6,03 % e Ni5-β = 4,78 %), enquanto que, Ni5-β apresentou tendência na formação de OA. Embora o composto benzeno apresente elevada toxicidade<sup>111</sup> a mistura de compostos BTEX é de interesse econômico, como já mencionado. O catalisador Ni3-β também apresentou maior tendência à redução da formação de PAH se comparado ao Ni5-β. A área cromatográfica percentual de naftalenos foi significativamente menor para Ni3-β (11,12 %) que em Ni5-β (15,93 %), enquanto que PAH > 3 anéis não foram tentativamente identificados em Ni3-β e totalizaram 0,49 % da área cromatográfica percentual dos vapores de pirólise catalítica com Ni5-β. Desta forma, dentre os catalisadores baseados em H-beta, o Ni3-β se apresentou como o melhor para a produção de vapores pirolíticos rico em BTEX e com baixo teor de compostos indesejados, como PAH.

A presença de compostos oxigenados e fenólicos nos vapores de pirólise catalítica com zeólita impregnada com níquel pode ser reflexo da redução na quantidade de sítios ácidos de Brønsted, principal sítio ácido e responsável pelas reações que convertem os produtos primários de pirólise em AH.<sup>21</sup> Conforme já mencionado anteriormente, as reações de troca iônica entre o próton do sítio ácido e a espécie metálica são os principais responsáveis pela redução na quantidade de sítios ácidos de Brønsted.<sup>30,155</sup>

Até o presente momento não há relatos da utilização de catalisadores baseados em H-beta na pirólise de MDF residual. O mesmo se aplica à H-beta impregnada com níquel. Os resultados obtidos se mostram promissores no que diz respeito à produção de um bio-óleo rico em AH, com altos teores de BTEX, no qual a produção de PAH é reduzida a partir do ajuste nas características bifuncionais e ácidas destes catalisadores. Estes resultados servem de base e estímulo para a investigação do efeito da impregnação de óxidos metálicos e suas formas reduzidas em H-beta, os quais ainda não foram investigados quanto à seletividade em processos de pirólise de MDF residual.



## 5. RESUMO DE RESULTADOS

### HZSM-5 (Parte I)

- A caracterização dos quatro bio-óleos de resíduos de MDF (E-MDF, E-MDF/Mel, P-MDF e P-MDF/Mel) mostrou perfis cromatográficos semelhantes, o que sugere que estes resíduos podem ser pirolisados juntos. Além disso, apresentam grande potencial para a geração de compostos fenólicos (28,88 – 38,40%), que possuem papel importante na indústria química, como por exemplo, na produção de produtos da química fina, farmacêuticos, alimentícios, e na substituição total ou parcial de resinas fenólicas.

- A impregnação de metais (Co, Fe, Nb, Ni e Zn) na HZSM-5S alterou as características ácidas do catalisador de partida. De maneira geral, diminuiu a quantidade de sítios ácidos, bem como a força ácida do catalisador (M/HZSM-5). Este fato se refletiu na eficiência dos catalisadores no processo de pirólise, conforme itemizado a seguir.

- A pirólise catalítica foi mais eficiente na produção de MAH (29,00 – 47,61%) quando comparada à pirólise térmica, onde não foram detectados compostos pertencentes a esta classe.

- O catalisador Ni5S apresentou seletividade para geração de BTX (37,90%) e tendência à produção de MAH (47,61%), quando comparado ao catalisador de partida (BTX: 26,22% e MAH: 37,91). Semelhantemente, o catalisador Fe5S apresentou seletividade relativamente à formação de BTX (31,42%) e tendência para a formação de MAH (43,89%). Os demais M/HZSM-5S apresentaram eficiência igual ou inferior a HZSM-5S no que diz respeito à formação de BTX e MAH.

- Resultados sobre a utilização de Nb impregnado em HZSM-5 como catalisador em pirólise de biomassa lignocelulósica foram apresentados pela primeira vez, entretanto, contrariamente ao que se esperaria com base na literatura científica, os

mesmos mostraram que a geração de MAH e de BTX não superou àquela alcançada pelo catalisador HSZM-5.

- Quando comparado com o desempenho de um catalisador comercial (HZSM-5C), o catalisador sintetizado (HZSM-5S), no presente trabalho, desempenhou eficiência semelhante na produção de MAH e BTX, apesar de sua acidez mais baixa.

- Catalisadores impregnados com metais diminuíram a produção de PAH (nd – 2,68%) em relação a HZSM-5S (5,07%).

- Todos os catalisadores formaram coque em quantidade reduzida quando comparada ao catalisador precursor (HZSM-5S) em decorrência da menor acidez atribuída aos catalisadores impregnados. Não foi possível correlacionar a acidez e formação de PAH à redução de coque dos catalisadores impregnados, provavelmente, devido ao alto erro associado à estimativa de massa deste material.

### **Zeólita- $\beta$ (Parte II)**

- A redução de nitrogênio em MDF residual, que objetiva minimizar a formação de compostos nitrogenados tóxicos, durante a pirólise, foi feita por biorremediação com a levedura *Pichia kluyveri* BRM 028949, como pré-tratamento e alcançou uma redução de 65,55 %.

- O pré-tratamento de MDF residual para a redução do teor de nitrogênio nesta biomassa, através de lavagem com água a 80 °C (MDF80) foi tão eficiente quanto a mesma lavagem no ponto de ebulição da água e mais eficiente do que a lavagem com água à temperatura ambiente, de forma que foi o tratamento aplicado ao MDF residual empregado na 2a parte deste trabalho.

- As H-beta impregnadas com níquel apresentaram perfis de difração característico da estrutura precursora (H- $\beta$ ). A impregnação de níquel levou à redução da cristalinidade dos catalisadores (Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ ) em relação à H- $\beta$ . Após a impregnação não houve redução significativa na área superficial dos catalisadores impregnados, mas ambos (Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ ) apresentam redução no volume dos

mesoporos (H- $\beta$ : 0,31; Ni3- $\beta$ : 0,17; Ni5- $\beta$ : 0,13). A impregnação também alterou as características ácidas do catalisador precursor (H- $\beta$ ), o que foi evidenciado pelo surgimento de um pico a temperaturas mais elevadas (sítio ácido forte) no perfil de dessorção da amônia, devido à presença de NiO atuando como sítios ácidos de Lewis. O bloqueio parcial ou total dos poros pelo NiO refletiu na redução dos sítios ácidos de Brønsted, que também pode ser atribuído a fenômenos de troca iônica entre cátions do metal impregnado (Ni<sup>2+</sup>) e prótons do sítio ácido de Brønsted (Si-OH-Al).

- As pirólises catalíticas de MDF80 usando zeólitas- $\beta$  como catalisadores alcançaram excelentes resultados na produção de AH (70,20 – 85,40%) e na desoxigenação dos vapores de pirólise (~81 a 99%).

- A impregnação da H-beta com níquel melhorou a eficiência do catalisador precursor no que tange ao aumento na produção de BTEX (23,51 para 39,35 – 38,65%) e, principalmente, diminuiu a produção de PAH de 36,71% (H- $\beta$ ) para 11,12 e 15,93%, quando Ni3- $\beta$  e Ni5- $\beta$ , foram utilizados como catalisador, respectivamente. Observou-se uma tendência de aumento no percentual de área cromatográfica dos MAH (48,69 para 59,05 – 61,61%, Ni3- $\beta$  – Ni5- $\beta$ ).

- O bio-óleo obtido da pirólise de MDF80 com Ni3- $\beta$  apresentou tendência à maior produção de BTEX e redução de PAH, se comparado ao Ni5- $\beta$ . O teor de naftaleno foi reduzido significativamente (Ni3- $\beta$ : 11,12 e Ni5- $\beta$ : 15,43%) e PAH > 3 anéis não foram tentativamente identificados.

## 6. CONCLUSÕES

Diante da problemática inicial, o presente estudo apresentou alternativas ao destino atual dos resíduos de MDF (considerados tóxicos), que poderão ser implementadas na indústria geradora de resíduos de MDF. Os vapores de pirólises convencionais provenientes das biomassas residuais de MDF de pinus e eucalipto, com e sem revestimento melamínico, apresentaram perfis semelhantes, de forma que estas biomassas podem ser misturadas para fins de aumento de escala do processo de pirólise convencional, visando à produção de compostos pertencentes à classe de compostos fenólicos, que pode ser empregada na indústria da Química Fina. A utilização de catalisador baseado em HZSM-5 favoreceu a produção de MAH durante o processo de pirólise. A impregnação do níquel à HZSM-5 (Ni5S) tornou o processo de pirólise de MDF residual mais seletivo à produção de BTX e um comportamento semelhante foi apresentado pelo uso de HZSM-5 impregnada com ferro (Fe5S). Além disso, os catalisadores impregnados com metais (cobalto, ferro, nióbio, níquel e zinco) reduziram a formação de PAH, se comparados ao catalisador precursor, o que é um aspecto positivo sob o ponto de vista ambiental e de saúde.

Sugere-se que o pré-tratamento de resíduos de MDF em água quente (80 °C) seja adotado em trabalhos futuros, sempre que for necessário evitar a formação de compostos nitrogenados tóxicos, durante a pirólise, já que ele se mostrou mais eficiente do que o processo de biorremediação com a levedura *Pichia kluyveri* BRM 028949 e tão eficiente quanto o tratamento realizado com a água em ebulição, apresentando as vantagens de menor gasto energético e facilidade operacional. Devido a estas características, este processo simples poderá, possivelmente, ser adotado por pequenas fábricas de móveis que portem pirolisadores de pequeno porte ou mesmo para pirolisadores industriais que visem minimizar o problema ambiental dos resíduos de MDF em regiões moveleiras.

Os catalisadores baseados em H-beta alcançaram excelente rendimento em AH e altas taxas de desoxigenação dos vapores de pirólise. A Ni3-β se apresentou como a melhor H-beta para fins de produção de um bio-óleo mais seletivo à produção de BTEX, observando-se tendência semelhante dos MAH e melhoria no caráter ambientalmente amigável do bio-óleo com a redução de produção de PAH, dentre todas as investigadas.

Estes resultados mostram o potencial de uso deste resíduo de MDF, bem como de catalisadores zeolíticos impregnados com níquel e indicam um avanço no que diz respeito à produção de compostos da mistura BTEX que possuem alta demanda na indústria química como precursores para uma ampla gama de compostos químicos. Cabe salientar que futuras modificações nas duas classes de catalisadores também podem resultar em melhorias ainda mais pronunciadas na composição do bio-óleo, para que o mesmo se torne mais seletivo à mistura de compostos BTEX.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar a etapa de pré-tratamento com leveduras em busca da remoção mais eficiente de compostos contendo nitrogênio da biomassa residual de MDF.
- sintetizar, caracterizar e submeter ao processo de pirólise rápida analítica de MDF residual o catalisador baseado em zeólita- $\beta$  impregnado com níquel na sua forma reduzida e comparar ao resultados obtidos na segunda parte deste trabalho, onde o níquel está presente na forma de óxido de níquel.
- utilizar os catalisadores baseados em HZSM-5 e zeólita- $\beta$  ambos impregnados com níquel, que alcançaram os melhores resultados, na pirólise em escala de bancada usando MDF residual, bem como, outras biomassa.
- explorar o potencial dos resíduos de MDF na produção de bio-óleo rico em compostos fenólicos através de pirólise catalítica utilizando catalisadores que promovam a produção dessa classe de compostos, como por exemplo os óxidos metálicos.

## 8. REFERÊNCIAS

1. Hu, C.; Yang, Y.; Luo, J.; Pan, P.; Tong, D.; Li, G. Recent advances in the catalytic pyrolysis of biomass. *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2011**, 5(2), 188.
2. Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A.V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2008**, 12, 2092.
3. Mu, Jun.; Lai, Z. Pyrolysis characteristics of wood-based panels and its products. In *Pyrolysis*. **2017**, p 52–70.
4. Feng, Y.; Mu, J.; Chen, S.; Huang, Z.; Yu, Z. The influence of urea formaldehyde resins on pyrolysis characteristics and products of wood-based panels. *BioResources* **2012**, 7(4), 4600.
5. Moreno, A.I.; Font, R. Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, 113, 464.
6. Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chem. Rev.*, **2010**;110:2536–72.
7. IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. Relatório 2019. Disponível em: <http://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Acesso em 06 de janeiro de 2020.
8. Aslan, D.I.; Özoğul, B.; Ceylan, S.; Geyikçi, F. Thermokinetic analysis and product characterization of Medium Density Fiberboard pyrolysis. *Bioresour. Technol.*, **2018**, 258, 105.
9. Cheng, S.; Wei, L.; Zhao, X.; Julson, J. Application, deactivation, and regeneration of heterogeneous catalysts in bio-oil upgrading. *Catalysts* **2016**, 6(12), 195.
10. Junior, E.F.C.; da Silva, M.C.; Cassilha, A.C.; Podlasek, C.L.; Mengatto, S.N.F. Indústria moveleira e resíduos sólidos: considerações para o equilíbrio ambiental. *Rev. Educ. Tecnol.*, **2004**, 8, 209.
11. Bridgwater, A. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem. Eng. J.*, **2003**, 91(2–3), 87.
12. Czernik S, Bridgwater, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels* **2004**, 18, 590.
13. Bridgwater, A.V. Catalysis in thermal biomass conversion. *Appl. Catal. A:*

- Gen.*, **1994**, 116(1–2), 5.
14. Mortensen, P.M.; Grunwaldt, J.D.; Jensen, P.; Knudsen, K.G.; Jensen, D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, 407(1–2), 1.
  15. Vichaphund, S.; Aht-ong, D.; Sricharoenchaikul, V.; Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: An analytical Py-GC/MS. *Renew. Energy* **2014**, 65, 70.
  16. Chen, D.; Zhou, J.; Zhang, Q.; Zhu, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 40, 69.
  17. Yang, Z.; Kumar, A.; Huhnke, R.L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, 50, 859.
  18. Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenerg.* **2012**, 38, 68.
  19. Namchot, W.; Jitkarnka, S. Impacts of nickel supported on different zeolites on waste tire-derived oil and formation of some petrochemicals. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, 118, 86.
  20. Galadima, A.; Muraza, O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. *Energy Convers. Manag.*, **2015**, 105, 338.
  21. Rahman, M.M.; Liu, R.; Cai, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Process. Technol.*, **2018**, 180, 32.
  22. Foletto, E.L.; Kuhnen, N.C.; José, H.J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica* **2000**, 46(300), 210.
  23. Mullen, C.A.; Boateng, A.A. Production of Aromatic Hydrocarbons via Catalytic Pyrolysis of Biomass over Fe-Modified HZSM-5 Zeolites. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3(7), 1623.
  24. Aho, A.; Kumar, N.; Lashkul, A.V.; Eränen, K.; Ziolk, M.; Decyk, P.; Salmia, T.; Holmbomb, B.; Hupac, M.; Murzina, D.Y. Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor. *Fuel* **2010**, 89 (8), 1992.
  25. Ma, Z.; Custodis, V.; van Bokhoven, J.A. Selective deoxygenation of lignin



- during catalytic fast pyrolysis. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4(3), 766.
26. Vichaphund, S.; Aht-ong, D.; Sricharoenchaikul, V.; Atons, D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of *Jatropha* residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. *Renew. Energy* **2015**, 79, 28.
  27. Widayatno, W.B.; Guan, G.; Rizkiana, J.; Yang, J.; Hao, X.; Tsutsumi, A.; Abudula, A. Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified  $\beta$ -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 186, 166.
  28. Liu, T.; Cao, J.; Zhao, X.; Wang, J.; Ren, X.; Fan, X.; Zhao, Y.; Wei, X. In situ upgrading of Shengli lignite pyrolysis vapors over metal-loaded HZSM-5 catalyst. *Fuel Process. Technol.*, **2017**, 160, 19.
  29. Upare, D.P.; Park, S.; Kim, M.S.; Jeon, Y.; Kim, J.; Lee, D.; Lee, J.; Chang, H.; Choi, S.; Choi, W.; Park, Y-K.; Lee, C.W. Selective hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene and xylene over CoMo/beta zeolite catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2017**, 46, 356.
  30. Hernando, H.; Moreno, I.; Feroso, J.; Ochoa-Hernández, C.; Pizarro, P.; Coronado, J.M. Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides. *Biomass Convers. Biorefinery* **2017**, 7(3), 289.
  31. Mullen, C.A.; Boateng, A.A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, 91(11), 1446.
  32. Liaw, S.; Haber, V.; Zhou, S.; Rodriguez-justo, O. Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 109, 140.
  33. del Río, J.C.; Gutiérrez, A.; Hernando, M.; Landín, P.; Romero, J.; Martínez, Á.T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, 74, 110.
  34. Kuddusi, M.; Karagöz, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.*, **2014**, 61, 11.
  35. Ferreira, S.D.; Altafini, C.R.; Perondi, D.; Godinho, M. Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. *Energy Convers.*

- Manag.*, **2015**, 92, 223.
36. Hillig, É.; Schneider, V.E.; Pavoni, E.T. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. *Produção* **2009**, 19(2), 292.
  37. Irle, M.; Privat, F.; Couret, L.; Belloncle, C.; Déroubaix, G.; Bonnin, E.; Cathala, B. Advanced recycling of post-consumer solid wood and MDF. *Wood Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 19.
  38. Adams, P.; Bridgwater, T.; Ross, A.; Watson, I. Biomass Conversion Technologies, In Greenhouse Gases Balance of Bioenergy Systems. Elsevier Inc, 2018, p. 107-139.
  39. Bridgwater, A.V. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science* 2004, 8(2), 21.
  40. Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; Zhong, Z.; Song, M.; Pan, Q.; He, G. Catalytic fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed with fresh and spent fluidized catalytic cracking (FCC) catalysts. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 6199.
  41. Zhang, H.; Xiao, R.; Huang, H.; Xiao G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100, 1428.
  42. Wang, S.; Luo, Z. Pyrolysis, In GREEN Alternative Energy Resources, of Biomass; Walter de Gruyter GmbH (Edt.), Berlin/Boston, **2017**, p 255.
  43. Zabed, H.M.; Akter, S.; Yun, J.; Zhang, G.; Awad, F.N.; Qi, X.; Sahu, J.N. Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, 105, 105.
  44. Mahmood, H.; Moniruzzaman, M.; Iqbal, T.; Khan, M.J. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and value-added products. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2019**, 20, 18.
  45. Li, X.; Xu, R.; Yang, J.; Nie, S.; Liu, D.; Liu, Y.; Si, C. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. *Ind. Crop. Prod.* **2019**, 130, 184.
  46. Tu, W.; Hallett, J.P. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Curr. Opin. Green. Sustain. Chem.* **2019**, 20, 11.
  47. Zhang, K.; Pei, Z.; Wang, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 21.
  48. Ho, M.C.; Ong, V.Z.; Wu, T.Y. Potential use of alkaline hydrogen peroxide in

- lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, 112, 75.
49. Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2017**, 62, 33.
  50. Hassan, S.S.; Williams, G.A.; Jaiswal, A.K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, **2018**, 262, 310.
  51. Toyama, T.; Hanaoka, T.; Tanaka, Y.; Morikawa, M.; Mori, K. Comprehensive evaluation of nitrogen removal rate and biomass, ethanol, and methane production yields by combination of four major duckweeds and three types of wastewater effluent. *Bioresour. Technol.*, **2018**, 250, 464.
  52. Ennabili, A.; Ezzahri, J.; Radoux, M. Performance of Lemna gibba bioreactor for nitrogen and phosphorus retention , and biomass production in Mediterranean climate. *J. Environ. Manage.* **2019**, 252, 109627.
  53. Andersen, B.; Frisvad, J.C.; Søndergaard, I.; Ib, S.; Larsen, L.S. Associations between Fungal Species and Water-Damaged Building Materials. *Applied and Environmental Microbiology* **2011**, 77(12), 4188.
  54. Grigsby, W.J.; Thumm, A.; Carpenter, J.E.P.; Hati, N. Investigating the extent of urea formaldehyde resin cure in medium density fibreboard: Characterisation of extractable resin components. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2014**, 50, 50.
  55. Grigsby, W. J.; Carpenter, J. E. P.; Sargent, R. *J. Wood Chem. Technol.* **2014**, 225.
  56. Kabir, G.; Hameed, B.H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high- grade bio-oil and bio-chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 70, 945.
  57. Pang, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. *Biotechnol. Adv.*, **2019**, 37(4), 589.
  58. Chen, X.; Che, Q.; Li, S.; Liu, Z.; Yang, H.; Chen, Y.; Wnag, X.; Shao, J.; Chen, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Process. Technol.*; **2019**, 196, 106180.
  59. Lu, Q.; Zhang, Z.; Dong, C.; Zhu, X. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: An analytical Py-GC/MS study.

- Energies* **2010**, *3*, 1805.
60. Chen, G.; Yao, J.; Liu, J.; Yan, B.; Shan, R. Biomass to hydrogen-rich syngas via catalytic steam reforming of bio-oil. *Renew. Energy* **2016**, *91*, 315.
  61. Mante, O.D.; Rodriguez, J.A.; Babu, S.P. Selective defunctionalization by TiO<sub>2</sub> of monomeric phenolics from lignin pyrolysis into simple phenols. *Bioresour. Technol.* **2013**, *148*, 508.
  62. Vichaphund, S.; Sricharoenchaikul, V.; Atong, D. Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *124*, 568.
  63. Xu, C.; Chen, S.; Soomro, A.; Sun, Z.; Xiang, W. Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts. *J. Energy. Inst.*, **2017**, *91*(6), 805.
  64. Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; Sels, B.F. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 584.
  65. Luna, F. J.; Schuchardt, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 885.
  66. Moreno, E. L.; Rajagopal, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Quim. Nova* **2016**, *32*, 538–542.
  67. Kelkar, S.; Saffron, C.M.; Andreassi, K.; Li, Z.; Murkute, A.; Miller, D.J.; Pinnavaia, T.J.; Kriegel, R.M. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. *Applied Catal B: Environ.*, **2015**, *174–175*, 85.
  68. Mihalcik, D.J.; Mullen, C.A.; Boateng, A.A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92*(1), 224.
  69. Ghorbannezhad, P.; Firouzabadi, M.D.; Ghasemian, A.; de Wild, P.J.; Heeres, H.J. Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *131*, 1.
  70. Yu, Y.; Li, X.; Su, L.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhang, H. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, *447–448*, 115.
  71. Jae, J.; Tompsett, G.A.; Foster, A.J.; Hammond, K.D.; Auerbach, S.M.; Lobo, R.F.; Huber, G.W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts

- for biomass conversion. *J. Catal.*, **2011**, 279(2), 257.
72. Zhao, Y.; Pan, T.; Zuo, Y.; Guo, Q.X.; Fu, Y. Production of aromatic hydrocarbons through catalytic pyrolysis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass. *Bioresour. Technol.*, **2013**, 147, 37.
  73. Liu, S-N.; Cao, J-P.; Zhao, X-Y.; Wang, J-X.; Ren, X-Y.; Yuan, Z-S.; Guo, Z-X.; Shen, W-Z.; Bai, J.; Wei, X-Y. Effect of zeolite structure on light aromatics formation during upgrading of cellulose fast pyrolysis vapor. *J Energy Inst.*, **2019**, 92(5), 1567.
  74. Wu, Y.; Wu, S.; Zhang, H.; Xiao, R. Cellulose-lignin interactions during catalytic pyrolysis with different zeolite catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **2018**, 179(14), 436.
  75. Chaihad, N.; Karnjanakom, S.; Kurnia, I.; Yoshida, A.; Abudula, A.; Reubroycharoen, P.; Guan, G. Catalytic upgrading of bio-oils over high alumina zeolites. *Renew. Energy* **2019**, 136, 1304.
  76. Aho, A.; Kumar, N.; Lashkul, A. V.; Eränen, K.; Ziolk, M.; Decyk, P.; Salmi, T.; Holmbom, B.; Hupa, M.; Murzin, D. Y. *Fuel* **2010**, 89, 1992.
  77. Galadima, A.; Muraza, O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. *Energy Convers. Manag.*, **2015**, 105, 338.
  78. Balasundram, V.; Zaman, K.K.; Ibrahim, N.; Kasmani, R.M.; Isha, R.; Hamid, M.K.A.; Hasbullah, H. Catalytic upgrading of pyrolysis vapours over metal modified HZSM-5 via in-situ pyrolysis of sugarcane bagasse: Effect of nickel to cerium ratio on HZSM-5. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, 134, 309.
  79. Gamliel, D.P.; Bollas, G.M.; Valla, J.A. Bifunctional Ni-ZSM-5 Catalysts for the Pyrolysis and Hydropyrolysis of Biomass. *Energy Technol.* **2017**, 5, 172.
  80. Liang, J.; Marion, H.; Jr M.; Liu, Y.; Shi, A.; Lei, H. Enhancement of bio-oil yield and selectivity and kinetic study of catalytic pyrolysis of rice straw over transition metal modified ZSM-5 catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, 128, 324.
  81. Kim, Y.; Cho, K.; Lee, Y. Structure and activity of Ni<sub>2</sub>P/Desilicated zeolite-β catalysts for hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene, and xylene. *Catalysts* **2020**, 10(47), 1.
  82. Iliopoulou, E.F.; Stefanidis, S.D.; Kalogiannis, K.G.; Delimitis, A.; Lappas, A.A.; Triantafyllidis, K.S. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using

- transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. B, Environ.*, **2012**, 127, 281.
83. Sun, L.; Zhang, X.; Chen, L.; Zhao, B.; Yang, S.; Xi, X. Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, 121, 342.
  84. Zhang, S.; Zhang, H.; Liu, X.; Zhu, S.; Hu, L.; Zhang, Q. Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel Process. Technol.*, **2018**, 175, 17.
  85. Santana, J.A.; Carvalho, W.S.; Ataíde, C.H. Catalytic effect of ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid on the pyrolysis of industrial kraft lignins. *Ind. Crops Prod.*, **2018**, 111, 126.
  86. Barros, I.C.L.; Braga, V.S.; Pinto, D.S.; de Macedo, J.L.; Filho, G.N.R.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 109(1–3), 485.
  87. Lee, S.; Lee, Y.; Kim, J.; Jeong, S. Tactical control of Ni-loading over W-supported Beta zeolite catalyst for selective ring opening of 1-methylnaphthalene. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, 66, 279.
  88. Martínez, A.; Arribas, M.A.; Concepción, P.; Moussa, S. New bifunctional Ni-H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, 467, 509.
  89. Escola, J.M.; Aguado, J.; Serrano, D.P.; Briones, L.; Díaz De Tuesta, J.L.; Calvo, R.; Fernandez, E. Conversion of polyethylene into transportation fuels by the combination of thermal cracking and catalytic hydroreforming over Ni-supported hierarchical beta zeolite. *Energy and Fuels* **2012**, 26(6), 3187.
  90. Park, Y.; Park, K.; Park, S.H. Fast pyrolysis of Medium-Density Fiberboard using a fluidized bed reactor. *Appl. Chem. Eng.*, **2013**, 24(6), 672.
  91. Han, T.U.; Kim, Y.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Park, Y.; Kim, S.; Lee, Y. Analytical pyrolysis properties of waste medium-density fiberboard and particle board. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**;32:345–52.
  92. Nakai, T.; Kartal, S.N.; Hata, T.; Imamura, Y. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. *Build. Environ.*, **2007**, 42(3), 1236.
  93. Chen, S.; Li, S.; Mu, J.; Feng, Y. Influence of urea formaldehyde resin on the

- pyrolysis characteristics and gas evolution of waste MDF. *Wood Res.*, **2015**, 60(1), 113.
94. Lemonon, J.; Girods, P.; Rogaume, C.; Perrin, D.; Rogaume, Y. Nitrogen removal from wood laminated flooring waste by low-temperature pyrolysis. *Waste and Biomass Valorization* **2014**, 5(2), 199.
  95. Girods, P.; Dufour, A.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A. Pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 81(1), 113.
  96. Girods, P.; Dufour, A.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A. Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 159(2–3), 210.
  97. Girods, P.; Dufour, A.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A. Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea–formaldehyde resin. *Renew Energy* **2008**, 33(4), 648.
  98. Girods, P.; Dufour, A.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A. Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85(1–2), 171.
  99. Sharma, A.; Pareek, V.; Zhang, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, 50, 1081.
  100. Inaba, M.; Urata, K.M.; Akahara, I.T.; Iu, Y.L. Production of Phenolic Compounds by Fast Pyrolysis of Eucalyptus Woody Biomass Using Modified Zeolite Catalysts. *J. Japan. Inst. Energy* **2014**, 93, 909.
  101. Torri, I.D.V.; Paasikallio, V.; Faccini, C.S.; Huff, R.; Caramão, E.B.; Sacon, V.; Oasmaa, A.; Zini, C.A. Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. *Bioresour. Technol.*, **2016**, 200, 680.
  102. Kim, J. Bioresource Technology Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review. *Bioresour. Technol.*, **2015**, 178, 90.
  103. Li, J.; Wang, C.; Yang, Z. Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 89(2), 218.
  104. Jiang, L.; Fang, Z.; Zhao, Z.; Zheng, A.; Wang, X.; Li, H. Levoglucosan and its hydrolysates via fast pyrolysis of lignocellulose for microbial biofuels: A state-of-the-art review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, 105, 215.

105. Sarac, E. Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42(33), 21476.
106. Brasil. Resolução Nº 807, de 23 de janeiro de 2020. Estabelece a especificação da gasolina de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializarem o produto em todo o território nacional. Diário Oficial da União. 24 jan 2020. Ed. 17, Seção 1, p. 46.
107. Shamsul, N.S.; Kamarudin, S.K.; Rahman, N.A. Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 80, 538.
108. Ratnasari, D.K.; Nahil, M.A.; Williams, P.T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, 124, 631.
109. Qian, Y.; Qiu, Y.; Zhang, Y.; Lu, X. Effects of different aromatics blended with diesel on combustion and emission characteristics with a common rail diesel engine. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, 125, 1530.
110. Ates, F.; Erginel, N. Optimization of bio-oil production using response surface methodology and formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at elevated pressures. *Fuel Process. Technol.*, **2016**, 142, 279.
111. Varjani, S. J.; Gnansounou, E.; Pandey, A. Comprehensive review on toxicity of persistent organic pollutants from petroleum refinery waste and their degradation by microorganisms. *Chemosphere* **2017**, 188, 280–291.
112. Ralph, J.; Hatfield, R.D. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials. *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, 39, 1426.
113. Brenes, M.D. Biomass and Bioenergy. Nova Scien Publishers, Inc. New York, **2006**.
114. Alelo Recurso Genético: Portal Embrapa. Disponível em: <http://alelo.cenargen.embrapa.br/>. Acesso em 15 de outubro de 2019.
115. Van Rij, N.J.W.K. In The yeasts a taxonomic study. Elsevier, Amsterdam, **1984**, p. 1082.
116. Barnett, J.A.; Payne, R.W.; Yarrow, D. Yeasts: Characteristics and identification. Cambridge University Press, Cambridge, **1990**.
117. Vaudry, F.; Renzo, F.D.; Espiau, P.; Fajula, F. Aluminum-rich zeolite beta.



- Zeolites* **1997**, 19, 253.
118. Bhat, R.N.; Kumar, R. Synthesis of zeolite beta using silica gel as a source of SiO<sub>2</sub>. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1990**, 48(4), 453.
  119. Nuffield, E.W. X-Ray Diffraction Methods. John Wiley and Sons (Edt.) New York, EUA, **1986**, p. 491.
  120. de Souza, M.R.; da Silva, F.R.; de Souza, C.T.; Niekraszewicz, L.; Dias J.F.; Premoli, S.; Corrêa, D.S.; Soares, Mdo.C.; Marroni, N.P.; Morgan-Martins, M.I.; da Silva, J. Evaluation of the genotoxic potential of soil contaminated with mineral coal tailings on snail *Helix aspersa*. *Chemosphere* **2015**, 139, 512.
  121. Gregg, S.; Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press (Edt.), London; **1982**, p. 957.
  122. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
  123. Fréty, R.; Santos, M.R.; Sales, R.F.; Silva, A.O.S.; Barbosa, C.B.M.; Pacheco, J.G.A. Flash pyrolysis of oleic acid as a model compound adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25(12), 2433.
  124. Dool, H. van Den H, Kratz PD. Volume 2 , Issue 2 ( February 2012 ) ISSN : 2249-3905 A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatogr.*, **1963**, 11, 463.
  125. Moraes, M.S.A.; Migliorini, M.V.; Damasceno, F.C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. Qualitative analysis of bio-oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 98, 51.
  126. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S. Fundamentos de Cromatografia. Unicamp, (Edt). Campinas, SP; **2006**.
  127. Wang, X.; Kersten, S. R. A.; Prins, W.; Swaaij, W. P. M. Van. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 8786–8795.
  128. Órfão, J.J.; Antunes, F.J.A.; Figueiredo, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. *Fuel* **1999**, 78, 349.

129. de Velden M.V.; Baeyens, J.; Brems, A.; Janssens, B.; Dewil, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew. Energy* **2010**, 35(1), 232.
130. Bartkowiak, M.; Zakrzewski, R. Thermal degradation of lignins isolated from wood. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2004**, 77, 295.
131. Cai, Y.; Fan, Y.; Li, X.; Chen, L.; Wang, J. Preparation of refined bio-oil by catalytic transformation of vapors derived from vacuum pyrolysis of rape straw over modified HZSM-5. *Energy* **2016**, 102, 95.
132. Cheng, S.; Wei, L.; Zhao, X. Development of a bifunctional Ni/HZSM-5 catalyst for converting prairie cordgrass to hydrocarbon biofuel. *Energy Sources* **2016**, 38(16), 2433.
133. Masiero, S.S.; Marcilio, N.R.; Perez-Lopez, O.W. Aromatization of methane over Mo-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catal Letters.*, **2009**, 131(1–2), 194.
134. Vosmerikov, A.V.; Korobitsyna, L.L.; Arbuzova, N.V. Effects of the method of introducing iron and iron concentration on the acid and catalytic properties of zeolite. *Kinet. Catal.*, **2002**, 43(2), 275.
135. Zheng, Y.; Wang, F.; Yang, X.; Huang, Y.; Liu, C.; Zheng, Z.; Gu, J. Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, 126, 169.
136. Ma, Z.; Custodis, V.; van Bokhoven, J.A. Selective deoxygenation of lignin during catalytic fast pyrolysis. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4(3), 766.
137. Jiang, X.; Li, C.; Chi, Y.; Yan, J. TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 173, 205.
138. Cheng, F.; Brewer, C.E. Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 72, 673.
139. Veses, A.; Puértolas, B.; Callén, M.S.; García, T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, 209, 189.
140. Li, P.; Li, D.; Yang, H.; Wang, X.; Chen, H. Effects of Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites and pretreatments on catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors. *Energy and Fuel*. **2016**, 30(4), 3004.

141. Lu, J.; Liu, Y.; Li, N. Fe-modified HZSM-5 catalysts for ethanol conversion into light olefins. *J. Nat. Gas. Chem.*, **2011**, 20(4), 423.
142. Zhang, H.; Carlson, T.R.; Xiao, R.; Huber, G.W. Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor. *Green Chem.*, **2012**, 14(1), 98.
143. Teixeira, C.M.; Fréty, R.; Barbosa, C.B.M.; Santos, M.R.; Bruce, E.D.; Pacheco, J.G.A. Mo influence on the kinetics of jatropha oil cracking over Mo/HZSM-5 catalysts. *Catal. Today* **2017**, 279, 202.
144. Wang, L.; Lei, H.; Bu, Q.; Ren, S.; Wei, Y.; Zhu, L.; Zhang, X.; Liu, Y.; Yadavalli, G.; Lee, J.; Chen, S.; Tang, J. Aromatic hydrocarbons production from ex situ catalysis of pyrolysis vapor over zinc modified ZSM-5 in a packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis reactor. *Fuel* **2014**, 129, 78.
145. Dhyani, V.; Bhaskar, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew. Energy* **2018**, 129, 695.
146. Borade, R.B.; Clearfield, A. Preparation of aluminum-rich Beta zeolite. *Microporous Mater.*, **1996**, 5(5), 289.
147. Do Nascimento, A.R.; De Figueredo, G.P.; Silva, E.M.F.; Melo, M.A.F.; Melo, D.M.A.; De Souza, M.J.B. Synthesis, optimization and characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSiO<sub>4</sub> as secondary phases. *Rev. Virtual Quim.* **2017**, 9(4), 1570.
148. Manrique, C.; Guzmán, A.; Pérez-Pariente, J.; Márquez-Álvarez, C.; Echavarría, A. Effect of synthesis conditions on zeolite Beta properties and its performance in vacuum gas oil hydrocracking activity. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, 234, 347.
149. Karakoulia, S.A.; Heracleous, E.; Lappas, A.A.; Mild hydroisomerization of heavy naphtha on mono- and bi-metallic Pt and Ni catalysts supported on Beta zeolite. *Catal. Today* **2019**, *in press*.
150. Nares, R.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Louis, C.; Klimova, T. Ni/H $\beta$ -zeolite catalysts prepared by deposition-precipitation. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106(51), 13287.
151. Grecco, S.T.F.; Carvalho, D.R. de.; Zandonai, C.H.; Fernandes-Machado N.R.C.; Lião, L.M.; Urquieta-González, E.A.; Rangel, M.C. Catalytic cracking of crude soybean oil on Beta nanozeolites. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, 422, 89.

152. Petushkov, A.; Yoon, S.; Larsen, S.C. Microporous and mesoporous materials synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 137(1–3), 92.
153. Benaliouche, F.; Boucheffa, Y. NH<sub>3</sub>-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 111(1-3), 80.
154. Yung, M.M.; Starace, A.K.; Mukarakate, C.; Crow, A.M.; Leshnov, M.A.; Magrini, K.A. Biomass catalytic pyrolysis on Ni/ZSM-5: Effects of nickel pretreatment and loading. *Energy Fuels* **2016**, 30(7), 5259.
155. Li, A.; Huang, C.; Luo, C.; Yi, W.; Chao, Z. High-efficiency catalytic performance over mesoporous Ni/beta zeolite for the synthesis of quinoline from glycerol and aniline. *RSC Adv.* **2017**, 7, 9551.
156. Yildiz, G.; Ronsse, F.; Vercruyssen, J.; Daels, J.; Ezgi, H.; Geem, K. M. Van; Marin, G. B.; Duren, R. Van; Prins, W. *Fuel Process. Technol.* **2016**, 144, 312–322.
157. Choi, Y.; Lee, J.; Shin, J.; Lee, S.; Kim, D.; Lee, J.K. Selective hydroconversion of naphthalenes into light alkyl-aromatic hydrocarbons. *Applied Catal. A: Gen.*, **2015**, 492, 140.

## APÊNDICE I

### Temperatura de pirólise

Para a definição da temperatura de pirólise de MDF levou-se em conta, primeiramente, os resultados da análise termogravimétrica da biomassa, descritas no Item 4.1.1. No entanto, ajustes foram necessários à temperatura inicialmente definida de 600 °C. Para a realização do cálculo do Índice de retenção (Item 3.6) uma série homologa de alcanos lineares foram submetidos as mesmas condições de pirólise e condições cromatográficas da amostra. Diante desses resultados iniciais observou-se que os alcanos mais leves foram degradados à temperaturas superiores a 500 °C. Isso impediu o cálculos preciso do Índice de retenção dos compostos que eluem na parte inicial do cromatograma. Por isso, a temperatura de 500 °C foi fixada para todos os expeirmentos de pirólise.

## APÊNDICE II

### Tabelas

Tabela A1. Compostos tentativamente identificados por Py-GC/MS nos vapores de pirólise rápida convencional de E-MDF, E-MDF/Mel (resíduos de fibras de madeira de média densidade oriundos de madeira de *eucalyptus spp* sem e com revestimento melamínico), P-MDF e P-MDF/Mel (resíduos de fibras de madeira de média densidade oriundos de madeira de *pinus* sem e com revestimento melamínico). Procedimentos experimentais relativos à triplicata de pirólise e às análises cromatográficas constam do item 3.6.

#	Compostos	CAS	LTPRI <sub>exp</sub>	LTPRI <sub>lit</sub>	E-MDF		E-MDF/Mel		P-MDF		P-MDF/Mel	
					A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD
<b>Compostos fenólicos</b>					<b>28,88</b>	<b>0,35</b>	<b>31,63</b>	<b>0,20</b>	<b>38,4</b>	<b>1,51</b>	<b>33,97</b>	<b>0,56</b>
24	fenol	108-95-2	983	979 <sup>d</sup>	0,20	0,00	0,21	0,00	0,19	0,07	0,35	0,00
25	o-cresol	95-48-7	1055	1055 <sup>g</sup>	nd		nd		nd		0,14	0,03
26	p-cresol	106-44-5	1076	1074 <sup>g</sup>	nd		nd		0,25	0,00	nd	
27	guaiacol	90-05-1	1090	1090 <sup>j</sup>	2,49	0,13	2,38	0,02	5,69	0,4	4,11	0,36
28	creosol	93-51-6	1194	1193 <sup>k</sup>	2,92	0,11	2,32	0,36	5,40	0,52	3,44	0,04
29	catecol	120-80-9	1203	1197 <sup>l</sup>	nd		2,06	0,19	nd		nd	

30	3-metil-1,2-benzenodiol	488-17-5	1256	1263 <sup>m</sup>	nd		nd		nd			
31	3-metóxi-1,2-benzenodiol	934-00-9	1266	1270 <sup>n</sup>	3,11	0,07	3,01	0,00	0,79	0,22	2,09	0,13
32	<i>p</i> -etilguaiacol	2785-89-9	1279	1285 <sup>n</sup>	0,68	0,06	0,92	0,14	1,67	0,04	1,24	0,11
33	4-metil-1,2-benzenodiol	452-86-8	1294	1294 <sup>o</sup>	nd		0,15	0,21	nd			
34	<i>p</i> -vinilguaiacol	7786-61-0	1318	1309 <sup>p</sup>	3,08	0,03	3,49	0,02	6,76	0,69	4,9	0,07
35	3-metóxi-5-metilfenol	3209-13-0	1325	1342 <sup>q</sup>	0,29	0,03	0,16	0,03	nd		nd	
36	siringol	91-10-1	1355	1355 <sup>n</sup>	5,94	0,17	6,18	0,21	0,88	0,25	4,93	0,54
37	eugenol	97-53-0	1360	1356 <sup>r</sup>	1,10	0,07	1,15	0,12	2,95	0,19	1,84	0,27
38	3,4-dimetóxi-fenol	2033-89-8	1366	1367 <sup>s</sup>	1,00	0,03	0,89	0,06	0,13	0,08	0,47	0,05
39	4-propil-2-metóxi-fenol	2785-87-7	1369	1375 <sup>n</sup>	nd		0,28	0,03	0,78	0,01	0,53	0,00
40	vanilina	121-33-5	1407	1407 <sup>n</sup>	1,11	0,14	0,99	0,19	2,02	0,14	1,10	0,25
41	( <i>Z</i> )-isoeugenol	5912-86-7	1411	1407 <sup>p</sup>	0,77	0,08	0,74	0,03	1,96	0,14	1,29	0,03
42	( <i>E</i> )-isoeugenol	5932-68-3	1457	1449 <sup>p</sup>	3,63	0,14	3,54	0,1	8,07	0,58	5,48	3,04
43	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	6627-88-9	1601	1609 <sup>o</sup>	2,57	0,10	2,87	0,03	0,41	0,11	2,05	0,02

44	coniferol	458-35-5	1678	1663 <sup>t</sup>	nd	0,28	0,01	0,44	0,29	nd		
<b>Compostos-oxigenados (O)</b>					<b>36,24</b>	<b>0,47</b>	<b>39,46</b>	<b>0,41</b>	<b>27,19</b>	<b>0,41</b>	<b>34,64</b>	<b>1,27</b>
<i>Cetonas</i>					<i>13,41</i>	<i>0,28</i>	<i>13,73</i>	<i>0,31</i>	<i>9,02</i>	<i>0,03</i>	<i>13,52</i>	<i>0,80</i>
45	1-hidróxi-butanona-2	5077-67-8	797	798 <sup>u</sup>	1,04	0,02	nd	nd			nd	
46	2-ciclopentenona-1	930-30-3	843	834 <sup>d</sup>	nd		nd	nd			nd	
47	2-metil-2-ciclopentenona-1	1120-73-6	909	907,6 <sup>d</sup>	nd		0,49	0,04	nd		0,33	0,00
48	1-(2-furanyl)-etanona	1192-62-7	913	914 <sup>y</sup>	0,20	0,02	nd		nd		0,31	0,00
49	3-metil-2-ciclopentenona-1	2758-18-1	969	969 <sup>w</sup>	0,34	0,03	0,17	0,07	0,34	0,05	0,33	0,11
50	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	80-71-7	1031	1036 <sup>x</sup>	2,26	0,21	2,35	0,07	2,5	0,25	3,06	0,10
51	2,3-dimetil-2-ciclopentenona-1	1121-05-7	1040	1052 <sup>x</sup>	0,07	0,02	0,06	0,00	nd		nd	
52	maltol	118-71-8	1116	1111 <sup>q</sup>	0,59	0,08	0,74	0,08	0,83	0,33	0,61	0,04
53	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	21835-01-8	1121	1140 <sup>x</sup>	0,77	0,07	0,89	0,24	0,69	0,07	0,78	0,03
54	2,3-di-hidro-1H-indenona-1	83-33-0	1291	1291 <sup>o</sup>	nd		nd		nd		0,28	0,13
55	4-hidróxi-3-metóxi-acetofenona	498-02-2	1494	1491 <sup>y</sup>	0,68	0,06	0,86	0,06	2,03	0,05	1,41	0,00



56	1-(4-hidroxi-3-metóxi-fenil)-propanona-2	2503-46-0	1534	1531 <sup>q</sup>	0,69	0,02	0,91	0,00	1,58	0,15	1,01	0,28
57	3'4'-dimetóxi-acetofenona	1131-62-0	1569	1573 <sup>z</sup>	6,09	0,00	6,20	0,13	0,94	0,26	4,84	0,17
58	1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)-etanona	2478-38-8	1735	1741 <sup>q</sup>	0,68	0,26	1,06	0,04	0,11	0,11	0,56	0,33
<i>Ácidos</i>					<i>9,11</i>	<i>0,10</i>	<i>9,15</i>	<i>0,59</i>	<i>5,81</i>	<i>0,58</i>	<i>8,20</i>	<i>1,01</i>
59	ácido acético	64-19-7	651	646 <sup>ll</sup>	8,25	0,01	8,57	0,66	5,60	0,20	7,89	1,09
60	ácido propanóico	79-09-4	742	741 <sup>aa</sup>	0,43	0,02	0,22	0,00	nd		nd	
61	ácido dodecanóico	143-07-7	1559	1568 <sup>aa</sup>	0,24	0,10	0,23	0,06	0,12	0,00	0,17	0,12
62	ácido pentadecanóico	1002-84-2	1856	1857 <sup>bb</sup>	0,19	0,00	0,13	0,01	0,09	0,03	0,14	0,02
<i>Aldeídos</i>					<i>4,10</i>	<i>0,46</i>	<i>4,98</i>	<i>0,21</i>	<i>1,03</i>	<i>0,12</i>	<i>3,37</i>	<i>0,19</i>
63	3-furaldeído	498-60-2	827	832 <sup>d</sup>	0,12	0,01	0,12	0,03	nd		nd	
64	furfural	98-01-1	843	835 <sup>y</sup>	3,38	0,37	3,25	0,32	nd		2,78	0,13
65	5-metil-2-furancarboxaldeído	620-02-0	965	954 <sup>y</sup>	0,60	0,08	0,41	0,16	1,03	0,12	0,59	0,00
66	4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	134-96-3	1664	1670 <sup>o</sup>	nd		1,20	0,09	nd		nd	
<i>Furanonas</i>					<i>3,09</i>	<i>0,02</i>	<i>3,74</i>	<i>0,05</i>	<i>3,87</i>	<i>0,34</i>	<i>3,06</i>	<i>0,02</i>

67	5-metil-2(3H)-furanona	591-12-8	873	885 <sup>cc</sup>	nd	0,33	0,02	nd	nd				
68	2(5H)-furanona	497-23-4	914	915,6 <sup>q</sup>	2,14	0,05	2,71	0,06	2,91	0,18	2,35	0,46	
69	5-metil-2(5H)-furanona	591-11-7	942	934 <sup>q</sup>	0,43	0,00	0,22	0,05	0,38	0,07	0,28	0,16	
70	3-metil-2(5H)-furanona	22122-36-7	978	989 <sup>dd</sup>	0,17	0,00	0,21	0,02	0,3	0,07	0,22	0,05	
71	4-metil-5H-furan-2-ona	6124-79-4	1046	1052 <sup>ee</sup>	0,35	0,03	0,27	0,00	0,28	0,03	0,21	0,01	
<i>Derivados de açúcares</i>						1,86	0,26	2,64	0,02	1,27	0,04	1,94	0,34
76	derivado de açúcares		1206	MS	1,17	0,03	nd		nd		nd		
77	derivado de açúcares		1226	MS	0,69	0,29	1,17	0,06	0,83	0,11	1,03	0,00	
78	derivado de açúcares		1235	MS	nd		0,50	0,03	0,32	0,00	nd		
79	derivado de açúcares		1239	MS	nd		0,49	0,00	0,27	0,08	0,38	0,07	
80	derivado de açúcares		1236	MS	nd		nd		nd		0,53	0	
81	derivado de açúcares		1268	MS	nd		nd		nd		nd		
82	derivado de açúcares		1504	MS	nd		nd		nd		nd		
83	derivado de açúcares		1554	MS	nd		0,48	0,07	nd		nd		

<b>Álcoois</b>					<b>1,53</b>	<b>0,05</b>	<b>1,47</b>	<b>0,03</b>	<b>2,63</b>	<b>0,15</b>	<b>1,47</b>	<b>0,27</b>
84	2-furanmetanol	98-00-0	863	865 <sup>l</sup>	1,53	0,06	1,47	0,03	1,43	0,15	1,47	0,38
85	2-[2-(2-butóxi-etóxi)]etóxi-etanol	143-22-6	1466	1464 <sup>gg</sup>	nd		nd		1,13	0,11	nd	
<b>Ciclopentanodionas</b>					<b>2,86</b>	<b>0,26</b>	<b>3,46</b>	<b>0,06</b>	<b>3,55</b>	<b>0,25</b>	<b>3,29</b>	<b>0,17</b>
86	1,2-ciclopentanodiona	3008-40-0	934	942 <sup>u</sup>	2,56	0,26	3,46	0,06	3,37	0,25	3,14	0,17
87	2,4-dimetil-1,3-ciclopentanodiona	34598-80-6	1057	1064 <sup>u</sup>	0,30	0,00	nd		0,18	0,00	0,15	0,03
<b>Éters</b>					<b>0,27</b>	<b>0,00</b>	<b>0,31</b>	<b>0,04</b>	<b>0,33</b>	<b>0,26</b>	<b>0,23</b>	<b>0,03</b>
88	1,2,3-trimetóxi-5-metil-benzeno	6443-69-2	1398	1400 <sup>x</sup>	0,27	0,00	0,31	0,04	0,33	0,26	0,23	0,03
<b>Ésteres</b>					<b>nd</b>		<b>nd</b>		<b>nd</b>		<b>0,48</b>	<b>0,15</b>
89	ácido 2-propenóico, 3-(4-metoxifenil)-, metil éster	832-01-9	1694	1694 <sup>z</sup>	nd		nd		nd		0,48	0,15
<b>Compostos-nitrogenados (N)</b>					<b>5,35</b>	<b>0,31</b>	<b>4,92</b>	<b>0,27</b>	<b>5,77</b>	<b>0,18</b>	<b>4,6</b>	<b>0,83</b>
90	1-metil-1H-pirrol	96-54-8	770	760 <sup>hh</sup>	1,47	0,16	1,43	0,09	1,11	0,12	1,12	0,34
91	pirrol	109-97-7	778	765 <sup>ii</sup>	2,52	0,2	2,97	0,19	1,89	0,47	2,00	0,41

92	piridina	110-86-1	784	769 <sup>jj</sup>	0,46	0,06	nd		2,59	0,38	1,23	0,00
93	1H-pirrol-2-carboxaldeído	1003-29-8	1008	1015 <sup>q</sup>	0,60	0,03	0,26	0,05	nd		nd	0,08
94	N-acetil-4(H)-piridina	67402-83-9	1023	1032 <sup>u</sup>	0,14	0,01	0,12	0,06	nd		0,1	0,00
95	1-(1H-pirrolil-2)-etanona	1072-83-9	1067	1060 <sup>kk</sup>	0,16	0,01	0,14	0,01	0,18	0,03	0,16	0,04
<b>Total de tentativamente identificados</b>					<b>70,48</b>	<b>0,19</b>	<b>76,01</b>	<b>0,06</b>	<b>70,62</b>	<b>1,18</b>	<b>71,64</b>	<b>1,32</b>

LTPRI<sub>exp</sub>: índices de retenção com programação linear de temperatura [LTPRI do inglês *linear temperature programmed retention ind(ex) (ices)*] calculado utilizando alcanos (C9 - C24) com uma coluna DB-5 (5% fenil-metilpolisiloxano).

LTPRI<sub>lit</sub>: índices de retenção com programação linear de temperatura em uma coluna DB-5 ou fase estacionária equivalente.

A (%): refere-se à média das áreas cromatográficas percentuais de três replicatas de análise e pirólises.

SD: desvio padrão das áreas cromatográficas percentuais de três replicatas de análise e pirólise (SD do inglês: *standard deviation*).

nd: não detectado.

MS: classe de composto identificado por comparação do espectro de massas.

# número do pico.

CAS: número de registro CAS (do inglês *chemical abstract service*).

<sup>a</sup>Ádámová et al., 2005; <sup>b</sup>Song et al., 2003; <sup>c</sup>Shapi and Hesso, 1990; <sup>d</sup>Xu et al., 2003; <sup>e</sup>Ohnishi and Shibamoto, 1984; <sup>f</sup>Cardeal et al., 2006; <sup>g</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>h</sup>Havenga and Rohwer, 1999; <sup>i</sup>Rostad and Pereira, 1986; <sup>j</sup>Gocmen, et al., 2005; <sup>k</sup>Boulanger, et al., 1999; <sup>l</sup>da Silva, et al., 1999; <sup>m</sup>de Simon, et al., 2009; <sup>n</sup>Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005; <sup>o</sup>Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002; <sup>p</sup>Adams, et al., 2004; <sup>q</sup>Andriamaharavo, 2014; <sup>r</sup>Viña and Murillo, 2003; <sup>s</sup>Guillen and Manzanos, 2002; <sup>t</sup>Isidorov et al., 1998; <sup>u</sup><http://www.chemspider.com>; <sup>v</sup>Methven et al., 2007; <sup>w</sup>Piyachaiseth et al., 2011; <sup>x</sup>Varlet et al., 2007; <sup>y</sup>Lalel, et al., 2003; <sup>z</sup>Tret'yakov, 2008; <sup>aa</sup>Pino et al., 2002; <sup>bb</sup>Wu et al., 2007; <sup>cc</sup>Aaslyng et al., 1998; <sup>dd</sup>Bell, 2004; <sup>ee</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>ff</sup>Zeng et al., 2007; <sup>gg</sup>Poskrobko et al., 1994; <sup>hh</sup>Lu et al., 2005; <sup>ii</sup>Parker et al., 2000; <sup>jj</sup>Estevez et al., 2005; <sup>kk</sup>Siegmund and Murkovic, 2004; <sup>ll</sup>Steinhaus and Schieberle, 2007.

Tabela All. Compostos tentativamente identificados por PY-GC/MS nos vapores de pirólise rápida catalítica de E-MDF/Mel (resíduos de fibras de madeira de média densidade oriundos de madeira de *eucalyptus spp* com revestimento melamínico) com HZSM-5C (forma ácida da ZSM-5, comercial), HZSM-5S (forma ácida da ZSM-5, sintetizada em laboratório), Co5S, Fe5S, Nb5S, Ni5S e Zn5S (HZSM-5S impregnada com 5% de cobalto, ferro, nióbio, níquel e zinco, respectivamente). Procedimentos experimentais relativos à triplicata de pirólise e às análises cromatográficas constam do item 3.6.

#	Compostos	CAS	LTPRI <sub>exp</sub>	LTPRI <sub>lit</sub>	HZSM-5C		HZSM-5S		Co5S		Fe5S		Nb5S		Ni5S		Zn5S	
					A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD
<b>Hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH)</b>					<b>46,20</b>	<b>2,24</b>	<b>37,91</b>	<b>4,14</b>	<b>30,06</b>	<b>5,35</b>	<b>43,89</b>	<b>0,35</b>	<b>29,00</b>	<b>4,11</b>	<b>47,61</b>	<b>6,08</b>	<b>23,77</b>	<b>3,72</b>
<i>BTX</i>					22,83	1,43	26,22	1,84	19,97	3,90	31,42	0,31	17,02	2,88	37,9	4,94	19,83	3,10
1	benzeno	71-43-2	731	655 <sup>b</sup>	1,25	0,03	2,29	0,37	1,25	0,35	2,73	0,16	0,87	0,05	4,85	0,01	0,68	0,17
2	tolueno	108-88-3	791	797 <sup>a</sup>	7,78	0,71	9,36	2,12	6,38	1,51	10,36	0,14	5,31	0,78	12,27	4,28	5,31	1,32
3	<i>p</i> -xileno	106-42-3	878	864 <sup>b</sup>	11,00	0,38	14,72	0,64	12,34	2,04	18,33	0,01	10,83	2,04	20,78	2,72	13,84	2,89
4	<i>o</i> -xileno	95-47-6	898	890 <sup>b</sup>	2,81	0,31	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
<i>Outros aquil benzenos (OA)</i>					23,37	0,81	11,69	2,3	10,09	1,45	12,47	0,04	11,98	1,23	0,00	1,14	0,00	0,63
5	etilbenzeno	100-41-4	869	856 <sup>b</sup>	2,96	0,28	2,52	0,77	1,60	0,35	2,63	0,05	1,39	0,17	2,3	0,93	0,84	0,15
6	propil-benzeno	103-65-1	958	951 <sup>b</sup>	0,58	0,02	0,41	0,12	0,36	0,04	0,45	0,26	0,38	0,04	0,38	0,03	0,15	0,02

7	1-etil-3-metil-benzeno	620-14-4	965	959 <sup>b</sup>	3,30	0,33	0,50	0,15	nd		0,23	0,02	0,21	0,05	nd		nd	
8	1-etil-2-metil-benzeno	611-14-3	969	977 <sup>b</sup>	3,88	0,17	3,54	0,92	4,78	0,46	4,29	0,07	4,63	0,9	4,73	0,62	2,39	0,63
9	1,2,4-trimetil-benzeno	95-63-6	999	991 <sup>b</sup>	4,97	0,16	0,98	0,26	0,06	0,00	0,4	0,24	0,38	0,11	nd		nd	
10	1-propenil-benzeno	637-50-3	1004	1011 <sup>c</sup>	0,62	0,04	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
11	indano	496-11-7	1041	1048 <sup>d</sup>	1,56	0,12	0,64	0,25	0,28	0,1	0,69	0,4	0,64	0,14	0,18	0,01	nd	
12	1,2-dietil-benzeno	135-01-3	1060	1057 <sup>d</sup>	1,49	0,02	1,36	0,1	1,45	0,16	1,43	0,03	1,44	0,27	1,29	0,19	0,56	0,12
13	1-etenil-4-etil-benzeno	3454-07-7	1087	1079 <sup>e</sup>	0,12	0,17	0,67	0,08	0,29	0,00	0,77	0,05	0,99	0,17	nd		nd	
14	2-etil-1,4-dimetil-benzeno	1758-88-9	1089	1093 <sup>f</sup>	0,14	0,19	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
15	1,2,4,5-tetrametil-benzeno	95-93-2	1121	1114 <sup>b</sup>	0,61	0,07	nd		nd		nd		nd		nd		nd	
16	2,3-dihidro-4-metil-1H-indeno	824-22-6	1147	1148 <sup>b</sup>	1,80	0,00	0,38	0,11	0,21	0,02	0,29	0,03	0,43	0,07	0,08	0,01	nd	
17	3-metil-1H-indeno	767-60-2	1159	1155 <sup>g</sup>	1,36	0,09	0,63	0,03	1,05	0,03	1,28	0,04	1,49	0,08	0,76	0,18	nd	

<b>Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)</b>					<b>3,77</b>	<b>0,28</b>	<b>5,07</b>	<b>0,45</b>	<b>0,66</b>	<b>0,26</b>	<b>2,68</b>	<b>0,02</b>	<b>1,99</b>	<b>0,27</b>	<b>0,88</b>	<b>0,07</b>	<b>nd</b>			
18	naftaleno	91-20-3	1197	1203 <sup>d</sup>	0,36	0,08	1,72	0,19	0,31	0,24	1,19	0,01	0,51	0,16	0,71	0,11	nd			
19	2-metil-naftaleno	91-57-6	1310	1314 <sup>h</sup>	1,26	0,11	1,89	0,12	0,31	0,08	1,07	0,01	1,07	0,13	0,16	0,04	nd			
20	1-metil- naftaleno	90-12-0	1326	1330 <sup>h</sup>	nd		0,10	0,03	0,07	0,10	nd		nd		nd		nd			
21	1-etil-naftaleno	1127-76-0	1409	1400 <sup>b</sup>	0,54	0,03	nd		nd		nd		nd		nd		nd			
22	1,5-dimetil-naftaleno	571-61-9	1423	1428 <sup>b</sup>	1,54	0,16	1,22	0,19	0,04	0,05	0,42	0,02	0,41	0,10	nd		nd			
23	2,3-dimetil-naftaleno	581-40-8	1440	1446 <sup>i</sup>	0,07	0,01	0,13	0,02	nd		nd		nd		nd		nd			
<b>Compostos fenólicos</b>					<b>7,23</b>	<b>0,15</b>	<b>15,34</b>	<b>1,40</b>	<b>21,5</b>	<b>1,67</b>	<b>15,5</b>	<b>0,02</b>	<b>21,2</b>	<b>1,63</b>	<b>15,47</b>	<b>2,6</b>	<b>24,27</b>	<b>0,79</b>		
24	fenol	108-95-2	983	979 <sup>d</sup>	0,52	0,01	0,28	0,18	0,50	0,02	0,61	0,01	0,53	0,06	0,68	0,09	0,18	0,00		
25	o-cresol	95-48-7	1055	1055 <sup>g</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd			
26	p-cresol	106-44-5	1076	1074 <sup>g</sup>	0,50	0,01	0,19	0,07	0,34	0,04	0,42	0,03	0,34	0,06	0,29	0,01	0,09	0,01		
27	guaiacol	90-05-1	1090	1090 <sup>j</sup>	nd		1,27	0,18	1,92	0,5	1,29	0,17	1,55	0,2	1,63	0,7	1,99	0,02		
28	creosol	93-51-6	1194	1193 <sup>k</sup>	0,23	0,33	1,35	0,13	2,01	0,4	0,86	0,02	1,65	0,18	1,89	0,73	2,38	0,12		
29	catecol	120-80-9	1203	1197 <sup>l</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd			

30	3-metil-1,2-benzenodiol	488-17-5	1256	1263 <sup>m</sup>	0,14	0,02	0,14	0,02	nd		0,2	0,01	nd		nd		nd	
31	3-metóxi-1,2-benzenodiol	934-00-9	1266	1270 <sup>n</sup>	0,44	0,14	1,26	0,2	1,13	0,02	1,22	0,19	1,28	0,18	1,2	0,27	1,57	0,25
32	<i>p</i> -etil guaiacol	2785-89-9	1279	1285 <sup>n</sup>	0,29	0,02	0,39	0,07	0,36	0,02	0,32	0,05	0,33	0,04	0,31	0,10	0,38	0,07
33	4-metil-1,2-benzenodiol	452-86-8	1294	1294 <sup>o</sup>	nd		nd		nd		0,15	0,01	0,02	0,03	nd		nd	
34	<i>p</i> -vinil guaiacol	7786-61-0	1318	1309 <sup>p</sup>	0,69	0,02	1,83	0,41	2,53	0,22	1,79	0,11	2,69	0,26	nd		3,08	0,05
35	3-metóxi-5-metilfenol	3209-13-0	1325	1342 <sup>q</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
36	siringol	91-10-1	1355	1355 <sup>n</sup>	1,61	0,06	2,98	0,59	5,08	0,59	2,88	0,21	4,62	0,64	3,47	0,74	5,44	0,26
37	eugenol	97-53-0	1360	1356 <sup>r</sup>	0,25	0,03	0,53	0,12	0,69	0,04	0,53	0,04	0,71	0,09	0,63	0,17	0,82	0,05
38	3,4-dimetóxi-fenol	2033-89-8	1366	1367 <sup>s</sup>	0,41	0,07	0,45	0,04	0,61	0,05	0,55	0,03	2,42	0,30	0,49	0,08	0,55	0,08
39	4-propil-2-metóxi-fenol	2785-87-7	1369	1375 <sup>n</sup>	nd		0,22	0,02	0,25	0,01	0,25	0,02	0,25	0,05	0,22	0,05	0,23	0,02
40	vanilina	121-33-5	1407	1407 <sup>n</sup>	0,14	0,00	0,48	0,12	0,76	0,02	0,64	0,04	0,58	0,05	0,57	0,1	0,7	0,05
41	( <i>Z</i> )-isoeugenol	5912-86-7	1411	1407 <sup>p</sup>	nd		0,62	0,06	0,57	0,02	0,51	0,06	0,62	0,04	0,47	0,1	0,62	0,03



42	(E)-isoeugenol	5932-68-3	1457	1449 <sup>p</sup>	0,78	0,03	1,54	0,32	2,3	0,23	1,54	0,3	1,14	1,61	1,85	0,35	3,14	0,01
43	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	6627-88-9	1601	1609 <sup>o</sup>	0,64	0,01	1,52	0,29	2,48	0,24	1,58	0,22	2,49	0,24	1,77	0,21	3,1	0,1
44	coniferol	458-35-5	1678	1663 <sup>t</sup>	0,58	0,01	0,27	0,03	nd		0,18	0,00	nd		nd		nd	
<b>Compostos-oxigenados (O)</b>					<b>9,94</b>	<b>0,73</b>	<b>17,82</b>	<b>1,58</b>	<b>20,79</b>	<b>1,78</b>	<b>19,2</b>	<b>0,99</b>	<b>20,08</b>	<b>2,80</b>	<b>15,01</b>	<b>0,50</b>	<b>24,18</b>	<b>0,85</b>
<i>Cetonas</i>					<i>3,85</i>		<i>5,93</i>		<i>10,00</i>		<i>6,49</i>		<i>9,34</i>		<i>7,86</i>		<i>11,22</i>	
45	1-hidróxi-butanona-2	5077-67-8	797	798 <sup>u</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
46	2-ciclopentenona-1	930-30-3	843	834 <sup>d</sup>	1,26	0,06	0,7	0,15	0,88	0,24	0,64	0,01	1,02	0,49	nd		1,99	0,24
47	2-metil-2-ciclopentenona-1	1120-73-6	909	908 <sup>d</sup>	0,21	0,00	nd		0,13	0,05	0,19	0,02	0,16	0,04	nd			0,35
48	1-(2-furanil)-etanona	1192-62-7	913	914 <sup>v</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
49	3-metil-2-ciclopentenona-1	2758-18-1	969	969 <sup>w</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
50	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	80-71-7	1031	1036 <sup>x</sup>	0,30	0,00	0,89	0,11	1,09	0,12	0,90	0,08	0,87	0,20	0,97	0,3	1,23	0,14
51	2,3-dimetil-2-	1121-05-7	1040	1052 <sup>x</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	

ciclopentenona-1																		
52	maltol	118-71-8	1116	1111 <sup>q</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
53	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	21835-01-8	1121	1140 <sup>x</sup>	0,06	0,00	0,21	0,01	0,2	0,04	0,12	0,03	0,14	0,04	0,19	0,00	0,25	0,05
54	2,3-di-hidro-1H-indenona-1	83-33-0	1291	1291 <sup>o</sup>	nd	0,12	0,00	0,18	0,01	0,18	0,04	0,33	0,09	0,11	0,00	nd	nd	nd
55	4'-hidróxi-3'-metóxi-acetofenona	498-02-2	1494	1491 <sup>y</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,04	0,31	nd	nd	nd
56	1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-2-propanona	2503-46-0	1534	1531 <sup>q</sup>	0,16	0,03	0,46	0,06	0,56	0,02	0,48	0,09	0,51	0,12	0,45	0,14	0,6	0,01
57	3'4'-dimetóxi-acetofenona	1131-62-0	1569	1573 <sup>z</sup>	1,71	0,07	3,26	0,43	5,81	0,49	3,22	0,56	5,77	0,53	3,75	0,43	6,59	0,04
58	1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)-etanona	2478-38-8	1735	1741 <sup>q</sup>	0,15	0,02	0,29	0	1,15	0,03	0,76	0,08	0,54	0,06	0,35	0,18	0,56	0,04
<i>Ácidos</i>					3,1	6,78	4,06	5,64	4,91	2,76	4,93							
59	ácido acético	64-19-7	651	646 <sup>ll</sup>	3,07	0,67	6,7	1,24	3,9	0,10	5,53	0,08	4,91	1,14	2,63	1,04	4,93	0,12
60	ácido propanoico	79-09-4	742	741 <sup>aa</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

61	ácido dodecanóico	143-07-7	1559	1568 <sup>aa</sup>	0,03	0,04	0,05	0,01	nd	nd	nd	0,05	0,00	nd			
62	ácido pentadecanóico	1002-84-2	1856	1857 <sup>bb</sup>	nd	0,03	0,04	0,16	0,06	0,11	0,06	nd	0,08	0,02	nd		
<i>Aldeídos</i>					<i>nd</i>	<i>0,87</i>	<i>0,06</i>	<i>2,23</i>	<i>0,36</i>	<i>1,16</i>	<i>0,11</i>	<i>1,14</i>	<i>0,09</i>	<i>1,32</i>	<i>0,49</i>	<i>1,44</i>	
63	3-furaldeído	498-60-2	827	832 <sup>d</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
64	furfural	98-01-1	843	835 <sup>v</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
65	5-metil-2-furancarboxaldeído	620-02-0	965	954 <sup>v</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,34	0,05			
66	4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído -	134-96-3	1664	1670 <sup>o</sup>	nd	0,87	0,06	2,23	0,36	1,16	0,11	1,14	0,09	1,32	0,49	1,1	0,01
<i>Furanonas</i>					<i>0,20</i>	<i>0,01</i>	<i>0,24</i>		<i>0,06</i>	<i>0,00</i>		<i>0,08</i>	<i>0,00</i>	<i>0,78</i>			
67	5-metil-2(3H)-furanona	591-12-8	873	885 <sup>cc</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,24	0,00			
68	2(5H)-furanona	497-23-4	914	916 <sup>q</sup>	nd	0,18	0,08	nd	0,06	0,00	nd	0,05	0,00	0,29	0,03		
69	5-metil-2(5H)-furanona	591-11-7	942	934 <sup>q</sup>	0,20	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	0,00	0,25	0,06		

70	3-metil-2(5H)-furanona	22122-36-7	978	989 <sup>dd</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
71	4-metil-5H-furanona-2	6124-79-4	1046	1052 <sup>ee</sup>	nd	0,06	0,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Furanos</i>					1,42	0,43	0,87	1,01	1,41	0,66	0,44						
72	benzofurano	271-89-6	1002	1006 <sup>d</sup>	0,73	0,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
73	2-furfuril-furano	1197-40-6	1083	1086 <sup>q</sup>	nd	0,17	0,01	0,27	0,08	0,18	0,03	0,44	0,3	0,22	0,00	0,44	0,03
74	2-metil-benzofurano	4265-25-2	1115	1109 <sup>i</sup>	0,43	0,01	0,26	0,00	0,47	0,00	0,59	0,03	0,75	0,02	0,25	0,00	nd
75	4,7-dimetil-benzofurano	28715-26-6	1224	1220 <sup>ff</sup>	0,26	0,03	nd	0,13	0,02	0,24	0,03	0,22	0,01	0,19	0,13	nd	
<i>Derivados de açúcares</i>					nd	1,26	1,36	2,56	1,07	0,22	2,07						
77	derivados de açúcares		1226	MS	nd	0,52	0,21	0,3	0,06	0,08	0,00	0,18	0,07	nd	0,66	0,04	
79	derivados de açúcares		1239	MS	nd	0,31	0,05	0,2	0,05	0,23	0,02	0,21	0,03	0,16	0,08	0,24	0,04
80	derivados de açúcares		1236	MS	nd	nd	0,4	0,06	nd	0,31	0,18	nd	0,34	0,01			

81	derivados de açúcares		1268	MS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,06	0,00	0,83	0,00			
82	derivados de açúcares		1504	MS	nd	0,15	0,08	nd	1,84	1,08	nd	nd	nd				
83	derivados de açúcares		1554	MS	nd	0,28	0,03	0,46	0,04	0,41	0,07	0,37	0,03	nd	nd	0,09	
<i>Álcoois</i>					<i>nd</i>	<i>0,07</i>	<i>0,00</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	
84	2-furanmetanol	98-00-0	863	865 <sup>l</sup>	nd	0,07	0,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
85	2-[2-(2-butóxi-etóxi)]etóxi-etanol	143-22-6	1466	1464 <sup>gg</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
<i>Ciclopentanodionas</i>					<i>nd</i>	<i>0,91</i>	<i>0,27</i>	<i>0,68</i>	<i>0,15</i>	<i>0,53</i>	<i>0,07</i>	<i>0,86</i>	<i>0,42</i>	<i>0,83</i>	<i>0,00</i>	<i>2,10</i>	<i>0,25</i>
86	1,2-ciclopentanodiona	3008-40-0	934	942 <sup>u</sup>	nd	0,91	0,27	0,68	0,15	0,53	0,07	0,86	0,42	0,83	0,00	2,10	0,25
87	2,4-dimetil-ciclopentanodiona-1,3	34598-80-6	1057	1064 <sup>u</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
<i>Éteres</i>					<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	
88	1,2,3-trimetóxi-5-	6443-69-2	1398	1400 <sup>x</sup>	0,25	0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	

metil-benzeno																		
<i>Ésteres</i>					1,12	0,06	1,30	0,11	1,58	0,26	1,47	0,11	1,36	0,07	1,3	0,19	1,21	0,10
89	ácido 2-propenóico, 3-(4-metóxi-fenil)-, metil éster	832-01-9	1694	1694 <sup>z</sup>	1,12	0,06	1,30	0,11	1,58	0,26	1,47	0,11	1,36	0,07	1,3	0,19	1,21	0,10
<b>Compostos-nitrogenados (N)</b>					<b>0,19</b>	<b>0,00</b>	<b>nd</b>		<b>0,40</b>	<b>0,07</b>	<b>0,30</b>	<b>0,03</b>	<b>0,21</b>	<b>0,06</b>	<b>0,24</b>	<b>0,04</b>	<b>0,31</b>	<b>0,05</b>
90	1-metil-1H-pirrol	96-54-8	770	760 <sup>hh</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
91	pirrol	109-97-7	778	765 <sup>ii</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
92	piridina	110-86-1	784	769 <sup>jj</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
93	1H-pirrol-2-carboxaldeído	1003-29-8	1008	1015 <sup>q</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
94	N-acetil-4(H)-piridina	67402-83-9	1023	1032 <sup>u</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
95	1-(1H-pirrolil-2)-etanona	1072-83-9	1067	1060 <sup>kk</sup>	nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd	
96	ácido benzóico, 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-, hidrazide	1443-76-1	1771	1773 <sup>q</sup>	0,19	0,00	nd		0,40	0,07	0,30	0,03	0,21	0,06	0,24	0,04	0,31	0,05

<b>Total de tentativamente identificados</b>	<b>67,33</b>	<b>2,09</b>	<b>76,15</b>	<b>1,61</b>	<b>73,41</b>	<b>2,09</b>	<b>81,57</b>	<b>0,61</b>	<b>72,49</b>	<b>3,15</b>	<b>79,21</b>	<b>2,96</b>	<b>72,54</b>	<b>2,13</b>
--	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------

LTPRI<sub>exp</sub>: índices de retenção com programação linear de temperatura [LTPRI do inglês *linear temperature programmed retention ind(ex) (ices)*] calculado utilizando alcanos (C9 - C24) com uma coluna DB-5 (5% fenil-metilpolisiloxano).

LTPRI<sub>lit</sub>: índices de retenção com programação linear de temperatura em uma coluna DB-5 ou fase estacionária equivalente.

A (%): refere-se à média das áreas cromatográficas percentuais de três replicatas de análise e pirólises.

SD: desvio padrão das áreas cromatográficas percentuais de três replicatas de análise e pirólise (SD do inglês: *standard deviation*).

nd: não detectado.

MS: classe de composto identificado por comparação do espectro de massas.

# número do pico.

CAS: número de registro CAS (do inglês *chemical abstract service*).

<sup>a</sup>Ádámová et al., 2005; <sup>b</sup>Song et al., 2003; <sup>c</sup>Shapi and Hesso, 1990; <sup>d</sup>Xu et al., 2003; <sup>e</sup>Ohnishi and Shibamoto, 1984; <sup>f</sup>Cardeal et al., 2006; <sup>g</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>h</sup>Havenga and Rohwer, 1999; <sup>i</sup>Rostad and Pereira, 1986; <sup>j</sup>Gocmen, et al., 2005; <sup>k</sup>Boulanger, et al., 1999; <sup>l</sup>da Silva, et al., 1999; <sup>m</sup>de Simon, et al., 2009; <sup>n</sup>Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005; <sup>o</sup>Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002; <sup>p</sup>Adams, et al., 2004; <sup>q</sup>Andriamaharavo, 2014; <sup>r</sup>Viña and Murillo, 2003; <sup>s</sup>Guillen and Manzanos, 2002; <sup>t</sup>Isidorov et al., 1998; <sup>u</sup><http://www.chemspider.com>; <sup>v</sup>Methven et al., 2007; <sup>w</sup>Piyachaiseth et al., 2011; <sup>x</sup>Varlet et al., 2007; <sup>y</sup>Lalel, et al., 2003; <sup>z</sup>Tret'yakov, 2008; <sup>aa</sup>Pino et al., 2002; <sup>bb</sup>Wu et al., 2007; <sup>cc</sup>Aaslyng et al., 1998; <sup>dd</sup>Bell, 2004; <sup>ee</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>ff</sup>Zeng et al., 2007; <sup>gg</sup>Poskrobko et al., 1994; <sup>hh</sup>Lu et al., 2005; <sup>ii</sup>Parker et al., 2000; <sup>jj</sup>Estevez et al., 2005; <sup>kk</sup>Siegmund and Murkovic, 2004; <sup>ll</sup>Steinhaus and Schieberle, 2007

Tabela AIII. Compostos tentativamente identificados por PY-GC/MS nos vapores de pirólise rápida catalítica de MDF80 (resíduos de fibras de madeira de média densidade oriundos de madeira de *eucalyptus spp* com revestimento melamínico submetido ao pré-tratamento à 80 °C) usando H-β (H-beta de partida), Ni3-β e Ni5-β (H-β impregnada com 3 e 5% de níquel) como catalisador. As condições experimentais referentes a esta tabela se encontram descritas no item 3.6.

#	Compostos	CAS	LTPRI <sub>exp</sub>	LTPRI <sub>lit</sub>	MDF80		H-β		Ni3-β		Ni5-β	
					A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD	A (%)	SD
<b><i>Hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH)</i></b>					<i>nd</i>		48,69	0,54	59,08	5,41	61,61	0,52
<i>BTEX</i>					<i>nd</i>		23,51	0,74	39,35	2,82	38,65	1,93
1	benzeno	71-43-2	774	655 <sup>b</sup>	nd		3,20	0,14	6,03	0,23	4,78	0,08
2	tolueno	108-88-3	809	797 <sup>a</sup>	nd		9,58	0,60	17,04	1,30	17,09	1,01
5	etilbenzeno	100-41-4	869	856 <sup>b</sup>	nd		0,77	0,04	1,46	0,00	1,48	0,06
3	<i>p</i> -xileno ( <i>m</i> -xileno)	106-42-3	875	864 <sup>b</sup>	nd		7,06	0,55	10,33	1,02	10,68	0,38
4	<i>o</i> -xileno	95-47-6	895	890 <sup>b</sup>	nd		2,90	0,22	4,49	0,25	4,61	0,38
<i>Outros alquil-benzenos (OA)</i>					<i>nd</i>		25,18	0,17	19,70	2,59	22,96	2,42
6	propil-benzeno	103-65-1	952	951 <sup>b</sup>	nd		0,07	0,00	0,22	0,07	0,12	0,01
7	1-etil-3-metil-benzeno	620-14-4	960	958 <sup>b</sup>	nd		1,12	0,05	1,69	0,04	1,36	0,05



97	1,3,5-trimetil-benzeno	108-67-8	967	965 <sup>b</sup>	nd	1,87	0,16	1,95	0,20	1,96	0,03
8	1-etil-2-metil-benzeno	611-14-3	978	977 <sup>b</sup>	nd	0,20	0,01	0,37	0,02	0,27	0,01
9	1,2,4-trimetil-benzeno	95-63-6	993	991 <sup>b</sup>	nd	4,49	0,33	5,17	0,69	5,40	0,01
98	1,2,3-trimetil-benzeno	526-73-8	1021	1020 <sup>b</sup>	nd	0,91	0,06	1,18	0,16	1,16	0,03
11	indano	496-11-7	1034	1032 <sup>b</sup>	nd	0,22	0,01	0,21	0,01	0,23	0,02
99	1-metil-3-propil-benzeno	1074-43-7	1050	1058 <sup>c</sup>	nd	0,09	0,00	0,24	0,01	0,16	0,00
100	1-etil-2,4-dimetil-benzeno	874-41-9	1076	1087 <sup>c</sup>	nd	0,16	0,02	0,21	0,02	0,38	0,03
101	1-ethyl-2,3-dimetil-benzeno	933-98-2	1084	1094 <sup>c</sup>	nd	0,33	0,03	0,53	0,03	0,46	0,04
15	1,2,4,5-tetrametil-benzeno	95-93-2	1115	1114 <sup>b</sup>	nd	2,12	0,10	1,70	0,33	2,15	0,27
102	1,2,3,5-tetrametil-benzeno	527-53-7	1119	1133 <sup>mm</sup>	nd	2,85	0,17	2,15	0,47	2,78	0,32
103	2,3-dihidro-5-metil-1H-indeno	874-35-1	1137	1137 <sup>b</sup>	nd	0,11	0,01	0,17	0,00	0,13	0,01
104	1,2,3,4-tetrametil-benzeno	488-23-3	1151	1150 <sup>b</sup>	nd	0,83	0,03	0,69	0,09	0,85	0,11
105	2,3-dihidro-4,7-dimetil-1H-indeno	6682-71-9	1249	1248	nd	0,11	0,01	nd		nd	
106	pentametil-benzeno	700-12-9	1280	1293 <sup>d</sup>	nd	5,83	0,24	2,85	0,48	4,60	1,25

107	hexametil-benzeno	87-85-4	1452	1465 <sup>d</sup>	nd	3,86	0,69	0,35	0,11	0,95	0,36
<b><i>Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)</i></b>					<i>nd</i>	<i>36,71</i>	<i>1,26</i>	<i>11,12</i>	<i>0,57</i>	<i>15,93</i>	<i>0,28</i>
<i>Naftalenos</i>					<i>nd</i>	<i>29,53</i>	<i>1,10</i>	<i>11,12</i>	<i>0,57</i>	<i>15,43</i>	<i>0,26</i>
18	naftaleno	91-20-3	1183	1180 <sup>b</sup>	nd	9,04	0,56	2,88	0,14	3,49	0,17
19	2-metil-naftaleno	91-57-6	1293	1290 <sup>b</sup>	nd	6,96	0,29	2,73	0,16	3,75	0,07
20	1-metil-naftaleno	90-12-0	1310	1305 <sup>b</sup>	nd	3,87	0,13	1,36	0,00	1,91	0,08
21	1-etil-naftaleno	1127-76-0	1392	1393 <sup>b</sup>	nd	0,22	0,01	nd		0,16	0,01
108	2-etil-naftaleno	939-27-5	1396	1391 <sup>b</sup>	nd	0,05	0,00	0,16	0,03	0,04	0,00
109	2,6-dimetil-naftaleno	581-42-0	1404	1401 <sup>b</sup>	nd	1,98	0,03	0,76	0,02	1,05	0,03
110	1,3-dimetil-naftaleno	575-41-7	1419	1416 <sup>b</sup>	nd	2,11	0,00	0,95	0,09	1,441	0,06
111	1,6-dimetil-naftaleno	575-43-9	1422	1420 <sup>b</sup>	nd	1,24	0,02	0,48	0,04	0,728	0,07
112	1,4-dimetil-naftaleno	571-58-4	1438	1436 <sup>b</sup>	nd	0,75	0,00	0,42	0,05	0,62	0,01
113	trimetil-naftaleno		1526	MS	nd	0,62	0,03	0,28	0,02	0,38	0,04
114	trimetil-naftaleno		1531	MS	nd	0,73	0,05	0,32	0,05	0,46	0,05

115	trimetil-naftaleno		1547	MS	nd	0,54	0,05	0,28	0,02	0,32	0,03
116	trimetil-naftaleno		1550	MS	nd	0,53	0,04	0,31	0,03	0,39	0,02
117	trimetil-naftaleno		1564	MS	nd	0,89	0,07	0,20	0,01	0,72	0,09
<i>PAH &gt; 3 anéis</i>					<i>nd</i>	<i>7,18</i>	<i>0,69</i>	<i>nd</i>	<i>0,49</i>	<i>0,02</i>	
118	fluoreno	86-73-7	1583	1579 <sup>b</sup>	nd	0,80	0,13	nd		nd	
119	camazuleno	529-05-5	1719	1728 <sup>e</sup>	nd	0,32	0,01	nd		0,33	0,03
120	antraceno	120-12-7	1791	1786 <sup>b</sup>	nd	0,78	0,04	nd		nd	
121	1-metil-antraceno	610-48-0	1903	1921 <sup>f</sup>	nd	1,16	0,08	nd		0,17	0,01
122	2-metil-antraceno	613-12-7	1928	1928 <sup>g</sup>	nd	0,51	0,10	nd		nd	
123	fluoranteno	206-44-0	2065	2060 <sup>b</sup>	nd	0,71	0,11	nd		nd	
124	pireno	129-00-0	2118	2113 <sup>b</sup>	nd	1,49	0,29	nd		nd	
125	2-metil-pireno	3442-78-2	2267	2254	nd	0,31	0,01	nd		nd	
126	4-metil-pireno	3353-12-6	2275	2286	nd	0,65	0,07	nd		nd	
127	criseno	218-01-9	2465	2472 <sup>h</sup>	nd	0,44	0,01	nd		nd	

<b>Compostos fenólicos</b>				15,17	0,11	nd	4,75	1,71	0,89	0,19	
25	<i>o</i> -cresol	95-48-7	1067	1055 <sup>i</sup>	0,09	0,01	nd	0,59	0,04	0,49	0,03
26	<i>p</i> -cresol	106-44-5	1090	1085 <sup>j</sup>	0,18	0,00	nd	0,34	0,04	0,39	0,17
27	guaiacol	90-05-1	1094	1090 <sup>k</sup>	1,56	0,03	nd	0,85	0,23	nd	
128	2-metóxi-5-metil fenol	1195-09-1	1181	1191 <sup>l</sup>	0,17	0,02	nd	nd		nd	
28	creosol	93-51-6	1196	1193 <sup>m</sup>	1,57	0,10	nd	nd		nd	
31	3-metóxi-1,2-benzenodiol	934-00-9	1272	1270 <sup>n</sup>	1,20	0,16	nd	nd		nd	
32	<i>p</i> -etil guaiacol	2785-89-9	1282	1285 <sup>n</sup>	0,44	0,05	nd	nd		nd	
34	<i>p</i> -vinil guaiacol	7786-61-0	1319	1316 <sup>o</sup>	2,55	0,07	nd	0,53	0,21	nd	
36	siringol	91-10-1	1359	1355 <sup>n</sup>	4,39	0,03	nd	1,07	0,25	nd	
37	eugenol	97-53-0	1362	1356 <sup>p</sup>	0,51	0,05	nd	nd		nd	
129	3,4-dimetóxi-fenol	2033-89-8	1369	1367 <sup>q</sup>	0,28	0,05	nd	nd		nd	
39	4-propil-2-metóxi-fenol	2785-87-7	1371	1375 <sup>n</sup>	0,30	0,05	nd	nd		nd	
40	vanillina	121-33-5	1406	1407 <sup>n</sup>	0,65	0,05	nd	nd		nd	

41	(Z)-isoeugenol	5912-86-7	1413	1407 <sup>o</sup>	0,26	0,00	nd	nd	nd			
43	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	6627-88-9	1612	1609 <sup>f</sup>	1,67	0,03	nd	0,39	0,16	nd		
<b>Compostos-oxigenados (O)</b>					<b>60,53</b>	<b>0,08</b>	<b>0,67</b>	<b>0,02</b>	<b>9,41</b>	<b>2,76</b>	<b>1,75</b>	<b>0,23</b>
<i>Cetonas</i>					<i>12,58</i>	<i>0,28</i>	<i>nd</i>	<i>1,44</i>	<i>0,70</i>	<i>nd</i>		
130	ciclopentanona	120-92-3	771	767 <sup>nn</sup>	1,28	0,33	nd	nd	nd			
131	hexanona-2	591-78-6	792	787 <sup>c</sup>	0,97	0,10	nd	nd	nd			
132	3-metil-hexanona-2	2550-21-2	859	851 <sup>t</sup>	0,22	0,00	nd	nd	nd			
47	2-metil-2-ciclopentenona-1	1120-73-6	910	908 <sup>c</sup>	0,17	0,00	nd	nd	nd			
48	1-(2-furanil)-etanona	1192-62-7	915	914 <sup>u</sup>	0,10	0,01	nd	nd	nd			
133	3-hidróxi-2-metil-2-ciclopentenona-1	5870-63-3	1023	1025 <sup>v</sup>	0,39	0,02	nd	nd	nd			
50	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	80-71-7	1034	1036 <sup>x</sup>	0,67	0,00	nd	nd	nd			
52	maltol	118-71-8	1119	1111 <sup>y</sup>	0,25	0,03	nd	nd	nd			
134	hidróxi-maltol	1073-96-7	1200	1188 <sup>y</sup>	0,30	0,11	nd	nd	nd			
55	4'-hidróxi-3'-metóxi-acetofenona	498-02-2	1494	1491 <sup>z</sup>	0,51	0,05	nd	nd	nd			

56	1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-2-propanona	2503-46-0	1540	1531 <sup>y</sup>	0,80	0,09	nd	nd	nd	
57	3'4'-dimetóxi-acetofenona	1131-62-0	1575	1573 <sup>aa</sup>	5,80	0,14	nd	1,44	0,70	nd
58	1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)-etanona	2478-38-8	1746	1740 <sup>y</sup>	1,43	0,02	nd	nd	nd	
<b>Ácidos carboxílicos</b>					0,73	0,07	nd	nd	nd	
135	ácido hexadecanóico	57-10-3	1970	1972 <sup>aa</sup>	0,20	0,04	nd	0,99	0,04	nd
136	ácido octadecanóico	57-11-4	2170	2180 <sup>bb</sup>	nd		nd	0,44	0,08	nd
<b>Aldeídos</b>					5,81	0,13	nd	0,82	0,17	nd
137	2-metil-2-butenal	1115-11-3	786	777 <sup>dd</sup>	0,67	0,12	nd	nd	nd	
63	3-furaldeído	498-60-2	817	832 <sup>c</sup>	0,11	0,03	nd	nd	nd	
64	furfural	98-01-1	833	835 <sup>u</sup>	1,72	0,04	nd	nd	nd	
138	5-hidróxi-metil-furfural	67-47-0	1250	1266 <sup>ee</sup>	0,18	0,17	nd	nd	nd	
66	4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	134-96-3	1673	1664 <sup>f</sup>	2,49	0,15	nd	nd	nd	
<b>Furanonas</b>					2,16	0,04	nd	nd	nd	
67	5-metil-2(3H)-furanona	591-12-8	870	885 <sup>ff</sup>	0,49	0,05	nd	nd	nd	

68	2(5H)-furanona	497-23-4	921	915,6 <sup>y</sup>	1,51	0,09	nd	nd	nd		
71	4-metil-5H-furanona-2	6124-79-4	1049	1052 <sup>gg</sup>	0,17	0,01	nd	nd	nd		
<i>Furanos</i>					<i>nd</i>	<i>0,67</i>	<i>0,02</i>	<i>1,12</i>	<i>0,13</i>	<i>1,75</i>	<i>0,23</i>
72	benzofurano	271-89-6	997	1006 <sup>c</sup>	nd	0,25	0,01	0,75	0,11	1,37	0,20
74	2-metil-benzofurano	4265-25-2	1103	1109 <sup>g</sup>	nd	0,10	0,01	0,36	0,02	0,38	0,03
139	dibenzofurano	132-64-9	1517	1513 <sup>h</sup>	nd	0,20	0,01	nd	nd		
140	4-metil-dibenzofurano	7320-53-8	1623	1639 <sup>hh</sup>	nd	0,12	0,01	nd	nd		
<i>Derivados de açúcares</i>					<i>30,71</i>	<i>0,25</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>		
141	derivado de açúcar		1575	MS	30,71	0,25	nd	nd	nd		
<i>Álcoois</i>					<i>6,03</i>	<i>0,01</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>		
142	3-furanmetanol	4412-91-3	823	835 <sup>ii</sup>	0,09	0,01	nd	nd	nd		
84	2-furanmetanol	98-00-0	862	865 <sup>jj</sup>	0,73	0,03	nd	nd	nd		
143	2,3-dimetoxibenzil álcool	5653-67-8	1454	1449 <sup>l</sup>	5,21	0,06	nd	nd	nd		
<i>Ciclopentadionas</i>					<i>2,40</i>	<i>0,02</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>		

144	4-ciclopentenodiona-1,3	930-60-9	888	884 <sup>kk</sup>	0,10	0,01	nd	nd	nd			
86	1,2-ciclopentanodiona	3008-40-0	933	942 <sup>ll</sup>	2,30	0,01	nd	nd	nd			
<i>Éteres</i>					<i>0,11</i>	<i>0,00</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>			
88	1,2,3-trimetóxi-5-metil-benzeno	6443-69-2	1410	1400 <sup>x</sup>	0,11	0,00	nd	nd	nd			
<i>Éster</i>					<i>0,53</i>	<i>0,06</i>	<i>nd</i>	<i>2,54</i>	<i>0,99</i>			
89	ácido 2-propenóico, 3-(4-metóxi-fenil)-, metil éster	832-01-9	1685	1692 <sup>aa</sup>	0,53	0,06	nd	2,54	0,99			
<b>Total de tentativamente identificados</b>					<b>76,00</b>	<b>0,37</b>	<b>86,06</b>	<b>1,80</b>	<b>83,38</b>	<b>2,30</b>	<b>80,18</b>	<b>0,38</b>

LTPRI<sub>exp</sub>: índices de retenção com programação linear de temperatura [LTPRI do inglês *linear temperature programmed retention ind(ex) (ices)*] calculado utilizando alcanos (C9 - C24) com uma coluna DB-5 (5% fenil-metilpolisiloxano).

LTPRI<sub>lit</sub>: índices de retenção com programação linear de temperatura em uma coluna DB-5 ou fase estacionária equivalente.

A (%): refere-se à média das áreas cromatográficas percentuais de três replicatas de análise e pirólises.

SD: desvio padrão das áreas cromatográficas percentuais de três replicatas de análise e pirólise (SD do inglês: *standard deviation*).

nd: não detectado.

MS: classe de composto identificado por comparação do espectro de massas.

# número do pico.

CAS: número de registro CAS (do inglês *chemical abstract service*).

<sup>a</sup>Ádámová et al., 2005; <sup>b</sup>Song et al., 2003; <sup>c</sup>Xu et al., 2003; <sup>d</sup>Perez-Parajon et al., 2004; <sup>e</sup>Blagojevic et al., 2006; <sup>f</sup>Zhang et al. 2000; <sup>g</sup>Rostad and Pereira, 1986; <sup>h</sup>Lai and Song, 1995; <sup>i</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>j</sup>Lozano P.R., Drake M., et al., 2007; <sup>k</sup>Gocmen, et al., 2005; <sup>l</sup>Zhao, Li, et al., 2008; <sup>m</sup>Boulanger, et al., 1999; <sup>n</sup>Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005; <sup>o</sup>Adams, et al., 2004; <sup>p</sup>Viña and Murillo, 2003; <sup>q</sup>Guillen and Manzanos, 2002; <sup>r</sup>Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002; <sup>s</sup>Mateo and Zumalacárregui, 1996; <sup>t</sup>Sebastian, Viallon-Fernandez, et al., 2003 <sup>u</sup>Methven et al., 2007; <sup>v</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>x</sup>Varlet et al., 2007; <sup>y</sup>Andriamaharavo, 2014; <sup>z</sup>Lalel, et al., 2003; <sup>aa</sup>Tret'yakov, 2008; <sup>bb</sup>Morteza-Semnani, Azadbakht, et al., 2004; <sup>cc</sup>Alves, Pinto, et al., 2005; <sup>dd</sup>Beal and Mottram, 1994; <sup>ee</sup>Cajka, Hajslova, et al., 2007; <sup>ff</sup>Aaslyng et al., 1998; <sup>gg</sup>Harrison and Priest, 2009; <sup>hh</sup>Havenga and Rohwer, 1999; <sup>ii</sup>Tai and Ho, 1998; <sup>jj</sup>da Silva, et al., 1999; <sup>kk</sup>Deport, Ratel, et al., 2006; <sup>ll</sup><http://www.chemspider.com>; <sup>mm</sup>Fu et al., 2002; <sup>mm</sup>Engel and Ratel, 2007.