



INVESTIGAÇÃO DO PREPARO DE *PELLETS* DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO VISANDO USO EM REATORES CONTÍNUOS PARA A DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DA XILOSE A FURFURAL

G. G. DE ALBUQUERQUE, D. S. S. JORQUEIRA e R. S. SUPPINO

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

1. INTRODUÇÃO

A utilização da biomassa lignocelulósica vem sendo estudada como uma das formas mais promissoras de obtenção de energia limpa e renovável, devido as principais vantagens, que são: a disponibilidade de insumos orgânicos e vegetais renováveis, além de ser uma alternativa sustentável à utilização de produtos de origem fóssil. A xilose é uma pentose oriunda da xilana, constituinte de um heteropolímero amorfo denominado hemicelulose. A partir da reação de desidratação ácida da xilose em meio aquoso é obtido o furfural, que é uma molécula-plataforma que pode ser utilizada para a produção de mais de 80 substâncias químicas diferentes [(DASHTBAN; GILBERT; FATEHI, 2012; MARISCAL et al., 2016; PEREZ; FRAGA, 2014). Deste modo, o furfural é uma molécula de grande potencial para aplicações industriais por conta da sua versatilidade e por apresentar uma diversidade de rotas verdes de produção (MARISCAL et al., 2016).

Dentre os diversos catalisadores que podem ser empregados nessa reação, destaca-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que possui naturalmente tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted necessários para a obtenção de furfural tanto pela rota direta, quanto pela rota indireta na qual passa necessariamente por um isômero antes de converter no produto (CAMPOS-MOLINA et al., 2017; GARCÍA-SANCHO et al., 2014). Os catalisadores que vêm sendo estudados são na forma de pó e empregados em um reator batelada em escala laboratorial. Para o aumento de escala é necessário o estudo em um reator de fluxo contínuo e um catalisador na forma de *pellets* para um menor efeito de perda de carga no reator. Para a moldagem do *pellet* de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é necessário a utilização de um agente aglomerante. Foram testados quatro agentes aglomerantes diferentes: PVA, PVP, PEG e amido de milho; todos eles foram testados para teores de 2,5% e 5% em massa. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção e o emprego de catalisador de Nb_2O_5 na forma de *pellets* utilizando quatro diferentes agentes aglomerantes em diferentes teores. Para cada material sintetizado foram realizados testes hidrostáticos e hidrodinâmicos para avaliar a resistência mecânica dos *pellets* e determinar quais agentes aglomerantes apresentaram maior estabilidade após cada um dos testes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os *pellets* foram preparados com duas metodologias: extrusão e prensagem. Testes de extrusão preliminares com teores de 10% e 15% foram realizados com PVA e verificou-se que para esse método de moldagem e esses teores de aglomerante não houve uma coesão dos *pellets*. Desta forma, o método de moldagem foi alterado para prensagem e os teores de aglomerantes foram reduzidos a 2,5% e 5% para o amido, PVA, PEG e PVP. A Tabela 1 reporta os teores de cada aglomerante utilizado na preparação dos pellets.

Tabela 1 - Teores de Nb₂O₅, água e aglomerantes PEG e amido utilizados na prensagem.

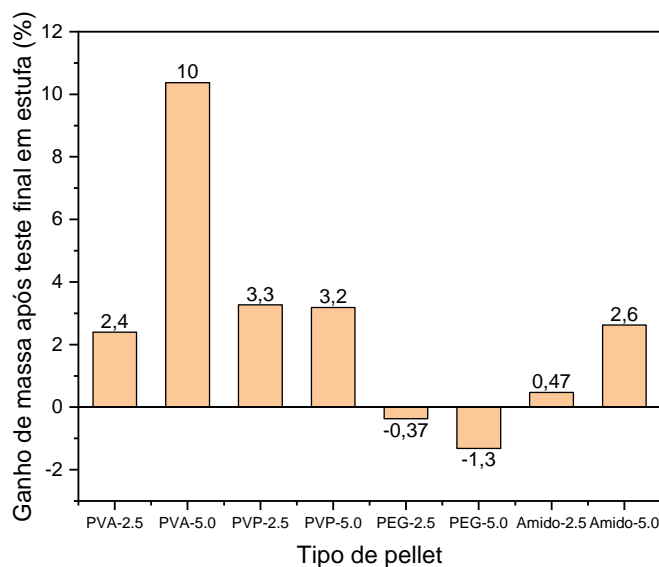
Amostra	Razão Ligante/Nb₂O₅ (g/g)	Razão H₂O/Nb₂O₅ (g/g)	Razão Nb₂O₅/ (H₂O+Ligante) (g/g)
PEG-2,5	2,5%	19,8%	5,01
PEG-5,0	5,1%	20,2%	4,43
Amido-2,5	2,6%	20,6%	5,02
Amido-5,0	5,1%	20,2%	4,45
PVA-2,5	2,6%	19,4%	5,01
PVA-5,0	5,2%	18,5%	4,41
PVP-2,5	2,5%	20,5%	5,02
PVP-5,0	5,0%	20,5%	4,47

Para a realização da “peletização” foi utilizado um molde de aço carbono e uma prensa hidráulica. O diâmetro interno do molde é de 0,5 cm e a carga de operação utilizada na prensa foi de 0,5 toneladas. Após a prensagem, os *pellets* foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação a 400 °C sob fluxo de ar sintético por 2 h, para o incremento da resistência mecânica das partículas (KAWAMURA, 2014) e maior estabilidade térmica (CELIKDEMIR et al., 2017). Para testar a resistência mecânica dos *pellets*, submeteu-se as amostras a um teste hidrostático por 72 h simulando um reator de bancada e posteriormente secos em estufa por 24 h a 70 °C. Também foi projetado um sistema de recirculação de água para a simulação de operação de um reator contínuo avaliando a resistência do *pellet* quando submetido a um teste hidrodinâmico. O sistema contínuo foi operado por 10 minutos, à temperatura ambiente numa vazão nominal de 0,3 L/h. A avaliação da resistência foi realizada por meio das alterações das características morfológicas das pastilhas no teste hidroestático. Tanto para o teste hidroestático quanto no teste hidrodinâmico foram medidas as alterações de massa dos *pellets*. No teste hidroestático também foi comparado a vazão nominal (calculada por uma curva de calibração do equipamento) com a diminuição da vazão no final do reator devido à perda de carga. Por fim, para a realização dos testes hidrodinâmicos foram escolhidos os *pellets* mais resistentes dos testes hidroestáticos.

3. RESULTADOS

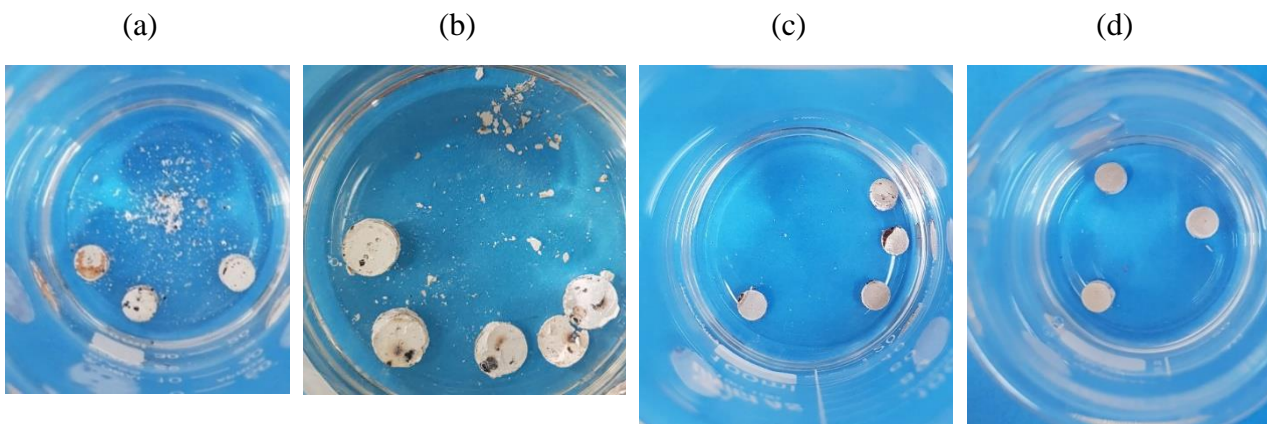
Os *pellets* depois de serem calcinados foram pesados, submetidos ao teste hidroestático, secos em estufa e pesados novamente. Os resultados de variação de massa média de cada um dos *pellets* após o teste hidroestático estão apresentados conforme a Figura 1.

Figura 1 – Gráfico da variação de massa (%) dos pellets após etapas finais do teste hidroestático.



Os *pellets* de PVA apresentaram indícios fortes de fragilidade, com alto grau de desagregação de partículas e fraturas em sua estrutura, assim como elevado ganho de massa por conta da retenção de umidade de sua estrutura porosa após passar na estufa. Os *pellets* de PVP apresentaram baixo grau de desagregação de partículas, resistiram ao teste hidroestático e apresentaram uma estrutura coesa, superfície lisa e sem indícios de aumento de porosidade, tendo o ganho de massa uniforme atrelado à retenção superficial de umidade após o teste hidroestático. A Figura 2 mostra os *pellets* de PVA-2,5, PVA-5, PVP-2,5 e PVP-5 durante o teste hidroestático.

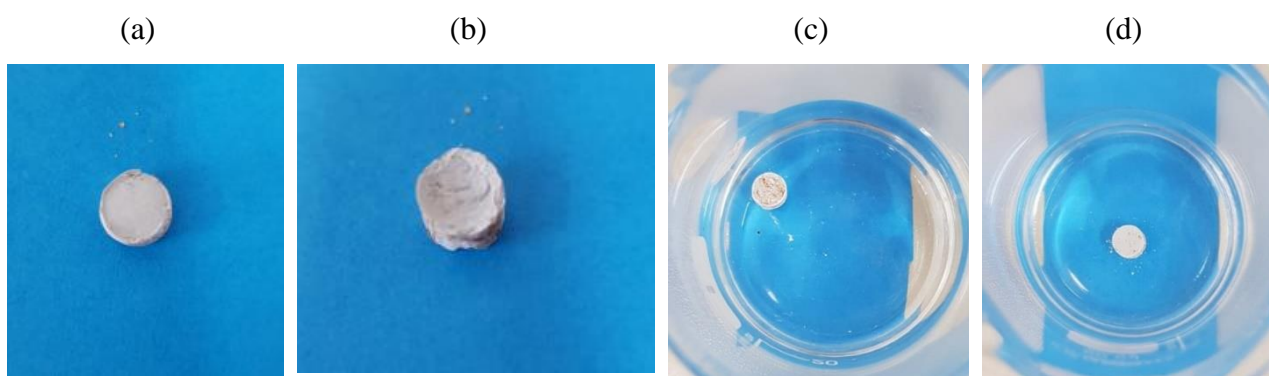
Figura 2 - (a) Pellets de PVA-2,5, (b) PVA-5, (c) PVP-2,5 e (d) PVP-5 durante teste hidroestático



Os *pellets* de PEG após a realização do teste hidroestático apresentaram diversas deformações em sua estrutura, se distanciando a conformação cilíndrica da “peletização” e se mostrando um aglomerante inadequado. Isso fica ainda mais evidente ao compara-lo com as demais

amostras, por ser o único aglomerante que apresentou eventos de perda de massa após a realização do teste hidroestático, conforme mostrado pela Figura 1. Por outro lado, os *pellets* de amido apresentaram uma boa estabilidade no teste estático, poucas evidências de aumento da porosidade e baixa desagregação de particulado, confirmando os resultados de baixo ganho de massa após o teste hidroestático (baixa retenção de umidade). A Figura 3a e Figura 3b apresentam as deformações morfológicas dos *pellets* de PEG após o teste hidroestático e a Figura 3c e Figura 3d apresentam os *pellets* de amido durante o teste hidroestático.

Figura 3 – Fotografia dos *pellets* (a) e (b) de PEG após o teste estático; (c) PVA-2,5 e (d) PVA-5 durante teste hidroestático



A partir desses resultados foram selecionados os *pellets* de amido e de PVP para o teste hidrodinâmico pois apresentaram melhores resultados no teste estático. A Figura 4 apresenta os valores de vazão durante o teste hidrodinâmico. A Figura 5 apresenta as variações de massa dos *pellets* devido ao teste hidrodinâmico.

Figura 4 - Variação da vazão ao longo do teste dinâmico para os pellets PVP e amido.

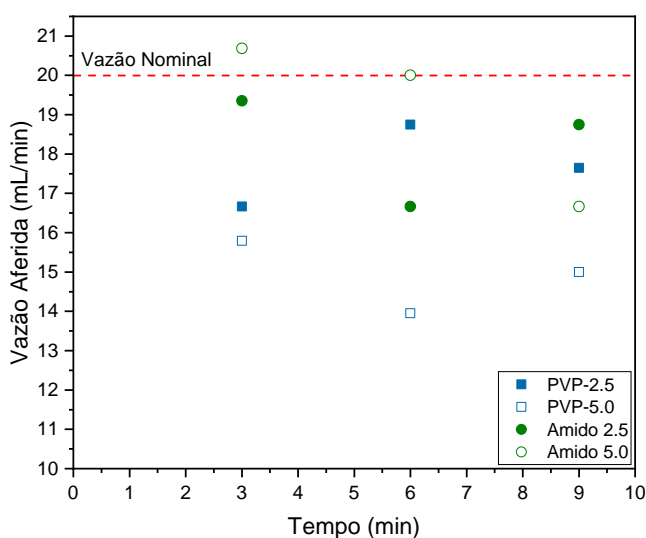
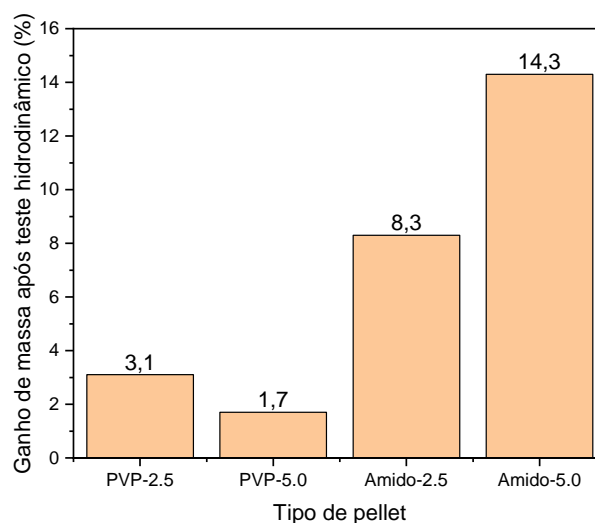


Figura 5 - Variação de massa nos pellets PVP e amido após teste hidrodinâmico.



As maiores diminuições de vazão aconteceram nos *pellets* de teor de aglomerante de 5%, supondo uma melhor qualidade de resultados para um menor teor de aglomerante. Quanto a variação de massa pode-se concluir que o PVP de fato apresentou uma maior resistência ao aumento da

porosidade, apresentando ganhos de massa muito inferiores aos valores obtidos para o amido nesse último teste. Destaca-se que após o teste hidrodinâmico não foi observada a ocorrência de lixiviação do catalisador, sendo o amido e o PVP estruturas promissoras para trabalhos futuros.

4. CONCLUSÃO

Foi avaliado a resistência mecânica e degradação de *pellets* de PVA, PVP, PEG e amido. Por meio do teste hidroestático verificou-se que os *pellets* de PEG e PVA apresentaram fortes indícios de fragilidade apresentando, respectivamente, deformações e alto grau de desagregação de partículas. Já os *pellets* de amido e PVP obtiveram melhor desempenho no teste hidroestático e foram submetidos ao teste hidrodinâmico, e foi verificado que os *pellets* de PVP apresentaram uma maior coesão e resultados mais promissores em ambas as etapas. De maneira análoga, os *pellets* de amido apresentaram coesão e estabilidade em ambos os testes, sendo o amido também um aglomerante promissor para estudos futuros.

5. BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE, G. G. DE; JORQUEIRA, D. S. S.; SUPPINO, R. S. Investigação preliminar do preparo de pellets cilíndricos de pentóxido de nióbio via extrusão para uso em reações com derivados da biomassa lignocelulósica. Uberlândia-MG: [s.n.], 2019.

CAMPOS-MOLINA, M. J. et al. Silica-poly(styrenesulphonic acid) nanocomposites as promising acid catalysts. **Catalysis Today**, 2017. v. 279, p. 155–163. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.042>>.

CELIKDEMIR, M. et al. **Calcination and Pelletizing of Siderite Ore, Iron Ores and Iron Oxide Materials**,. [S.l.]: [s.n.], 2017.

DASHTBAN, M.; GILBERT, A.; FATEHI, P. Production of Furfural: Overview and Challenges. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes**, 2012. v. 2, n. 4, p. 44–53.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, 2014.

HERNÁNDEZ MEJÍA, C. et al. Crystalline niobia with tailored porosity as support for cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, 2017.

KAWAMURA, M. **Preparação de Pellets de Catalisadores de Óxido de Alumínio**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

MARISCAL, R. et al. Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy and Environmental Science**, 2016. v. 9, n. 4, p. 1144–1189.

MOURA, L. V. **Production of Furfural from Xylose: Determination of Kinetic Parameters and Simulation of a Reactive Stripping Process**. [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas, 2019.

PEREZ, R. F.; FRAGA, M. A. Hemicellulose-derived chemicals: One-step production of furfuryl alcohol from xylose. **Green Chemistry**, 2014. v. 16, n. 8, p. 3942–3950.