



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS FERRIERITA E ZSM-5 PARA PIRÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS

L. V. A. Santos<sup>1</sup>; P. A. Oliveira<sup>1</sup>; A. M. G. Pedrosa<sup>2</sup>, M. J. B. Souza<sup>3</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – P<sup>2</sup>CEM – Universidade Federal de Sergipe. Av. Marechal Rondon, s/n, Bairro Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão-SE – Brasil.

Telefone: (79) 2105-6359 – Fax: (79) 2105-6845 – Email: [liviavsantos@ig.com.br](mailto:liviavsantos@ig.com.br)

2 - Programa de Pós-Graduação em Química – NPGQ – Universidade Federal de Sergipe. Av. Marechal Rondon, s/n, Bairro Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão-SE – Brasil

Telefone: (79) 2105-6688 – Fax: (79) 2105-6688 – Email: [annemgp@ufs.br](mailto:annemgp@ufs.br)

3- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe Av. Marechal Rondon, s/n, Bairro Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão-SE – Brasil

Telefone: (79) 2105-6688 – Fax: (79) 2105-6688 – Email: [marcelojbs@ufs.br](mailto:marcelojbs@ufs.br)

**RESUMO:** O desenvolvimento de catalisadores zeolíticos visando a transformação de biomassa via pirólise catalítica tem sido foco de muitas pesquisas. Em particular, as zeólitas puras têm sido estudadas para tal fim, porém pouco se sabe sobre o potencial sinérgico de misturas de zeólitas na eficiência da pirólise de óleos vegetais. O presente trabalho avaliou a síntese e caracterização via DRX, FTIR e TG das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e de suas misturas na pirólise de óleo de soja refinado.

**PALAVRAS-CHAVE:** pirólise catalítica, ferrierita, ZSM-5, óleo de soja.

**ABSTRACT:** The development of zeolite catalysts to transformation through catalytic pyrolysis of biomass has been the focus of much research. In private, the pure zeolites have been studied for this purpose, but little is known about the potential for synergistic mixtures of zeolites in the efficiency of pyrolysis of vegetable oils. This study evaluated the synthesis and characterization through XRD, FTIR and TG of zeolites ferrierite, ZSM-5 and their mixtures in the pyrolysis of soybean oil.

**KEYWORDS:** catalytic pyrolysis, ferrierite, ZSM-5, soybean oil.

### 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável, particularmente em países emergentes, tem aumentado a necessidade por energia em todos os setores, em particular na utilização para o setor de transporte. A demanda pelo desenvolvimento sustentável e tecnologias mais limpas e eficientes tem aumentado o interesse no uso e desenvolvimento de sólidos porosos, materiais que oferecem reações únicas aos processos químicos utilizados para a produção do bioó-

leo, dentre eles a pirólise (Perego e Bosetti, 2011; Tao *et al.*, 2006).

Mesmo existindo várias zeólitas naturais, indústria e pesquisadores direcionam seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. A isto se pode atribuir três razões principais: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro, mesmo a partir de uma camada para outra de um mesmo depósito; e,



indústrias e universidades, podem desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para obtenção de catalisadores que sejam otimizados e específicos aos seus interesses (Weitkamp, 2000).

Atualmente tem-se realizado várias pesquisas com a finalidade de verificar a influência de sólidos no processo de pirólise de óleos vegetais. Vários pesquisadores têm testado zeólitas para conversão de biomassa em aromáticos. A maioria desses estudos conclui que o ZSM-5 foi o catalisador que apresentou maior rendimento em aromáticos (Aho *et al.*, 2008; Bastiani *et al.*, 2013, Carlson *et al.*, 2009; Jae *et al.*, 2011; Pattiya *et al.*, 2008; Valle *et al.*, 2010).

Em 2011, Jae e colaboradores estudaram a influência do tamanho de poro e estrutura de várias zeólitas (ZK-5, SAPO-34, FER, ZSM-23, MCM-22, SSZ-20, ZSM-11, ZSM-5, IM-5, TNU-9, SSZ-55, Beta, e Y) na conversão de glucose em aromáticos através da pirólise catalítica. Eles verificaram que as zeólitas de poro médio, principalmente a ZSM-5, apresentaram maiores rendimentos na conversão e uma menor quantidade na formação de coque, diferente das zeólitas de poros pequenos (sem formação de aromáticos e formação majoritária de coque) e de poros grandes (alto rendimento de coque e baixo rendimento de aromáticos).

Bastiani *et al.* (2013) estudaram o potencial da ferrierita pura e da mistura de H-FER/H-ZSM-5 no craqueamento catalítico de *n*-hexano para produção de olefinas leves. Foi observado que o uso da mistura de zeólitas resultou num maior rendimento de olefinas leves do que a utilização dos materiais puros, devido a seguinte combinação benéfica: a H-FER evita excessivas reações de transferência de hidrogênio, e o H-ZSM-5 compensa a baixa atividade da H-FER.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o potencial das zeólitas ferrierita (FER) e ZSM-5 (MFI) puras, e das misturas H-FER/H-MFI na pirólise de óleo de soja refinado. Foram utilizadas duas rotas de síntese para as zeólitas: a) tratamento hidrotérmico adaptado da IZA seguido de calcinação e troca iônica;

b) tratamento hidrotérmico proposto pelo grupo de pesquisa seguido de calcinação e troca iônica. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR e TG e submetidas a ensaios de pirólise via TG, utilizando óleo de soja refinado para análise.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados na síntese das misturas das zeólitas: hidróxido de sódio, NaOH (Vetec, 99%); hidróxido de potássio, KOH (Vetec, 85%); aluminato de sódio, NaAlO<sub>2</sub> (Carlo Erba, puro); dióxido de silício, SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 40wt. % em solução aquosa); etilenodiamina, C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (Vetec, 99%); ferrierita comercial, FER (Zeolyst International - CP914C), ZSM-5 comercial, MFI (Zeolyst International - CBV5524G); além de água destilada.

### 2.2. Metodologia

**2.2.1. Síntese da mistura FER/MFI via rota 1:** O procedimento foi baseado no método de Jacobs e Martens (1987). Inicialmente foi dissolvido NaOH em H<sub>2</sub>O, sob agitação por 10 minutos, seguido de dissolução de NaAlO<sub>2</sub>, com agitação por 20 minutos. Após tempo requerido houve adição gradativa de SiO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, mantendo-se a mistura sob agitação por 3 horas. Finalmente, a solução formada foi transferida para um recipiente de Teflon, o qual foi colocado em uma autoclave inoxidável, e posto em estufa a 170 °C durante 120 horas. Após o tempo de cristalização, as autoclaves foram resfriadas até a temperatura ambiente, e o material sólido obtido foi lavado com água destilada e seco em estufa a 120 °C por 2 horas.

**2.2.2. Síntese da mistura FER/MFI via rota 2:** O procedimento constitui uma otimização da rota 1. Inicialmente foram dissolvidos NaOH e KOH em uma parcela correspondente 1/3 da água requerida para a síntese, sob agitação por 20 minutos, seguido de dissolução de NaAlO<sub>2</sub>, com aquecimento a 60 °C e agitação,

por 20 minutos. Após tempo requerido, houve adição gradativa do restante da água,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ , mantendo-se a mistura sob agitação mecânica por 3 horas a  $60^\circ\text{C}$ . Em seguida, sementes de ferrierita foram adicionadas à solução, mantendo a agitação e o aquecimento por 20 minutos. Finalmente, a solução formada foi transferida para um recipiente de Teflon, o qual foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável, e posto em estufa a  $170^\circ\text{C}$  durante 120 horas. Após o tempo de cristalização, as autoclaves foram resfriadas até a temperatura ambiente, e o material sólido obtido foi lavado com água destilada e seco em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 2 horas.

**2.2.3. Obtenção da mistura mecânica de referência das amostras comerciais:** A mistura catalítica FER/MFI foi preparada pela mistura de quantidades apropriadas das zeólitas individuais na forma amoniaca, seguida de homogeneização com auxílio de um cadinho e de um bastão.

**2.2.4. Calcinação e troca iônica:** Os materiais sintetizados foram calcinados através de aquecimento da temperatura ambiente a  $450^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar, numa taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo 4 horas nessa temperatura. Após calcinação, as amostras foram submetidas à troca iônica em uma solução de cloreto de amônio  $1\text{ mol/L}$ , e recalcinadas, pelo aquecimento da temperatura ambiente a  $400^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar, numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo 2 horas nessa temperatura.

## 2.3. Caracterização

**2.3.1. Difração de raios X:** A identificação das fases cristalinas das zeólitas foi avaliada através dos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas, obtidos pelo método pó, em um equipamento Miniflex da Rigaku, utilizando uma fonte de radiação  $\text{CuK}_\alpha$  com voltagem de  $30\text{ kV}$  e corrente de  $15\text{ mA}$ . Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de  $5$  a  $55^\circ$ , com velocidade angular de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

**2.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho:** Os espectros de absorção foram

obtidos na região do infravermelho na faixa de  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram diluídas em KBr, homogeneizadas e prensadas hidraulicamente com  $10\text{ ton/cm}^2$  para obtenção das pastilhas, e analisadas num espectrômetro Perkin Elmer.

**2.3.3. Análise térmica via termogravimetria (TGA):** A estabilidade térmica das amostras foi analisada numa termobalança com forno vertical TGA 50H, através do aquecimento dos materiais de  $30$  a  $900^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**2.3.4. Ensaios de pirólise via TG:** Os ensaios de pirólise térmica e catalítica do óleo de soja foram realizados numa termobalança com forno vertical TGA 50H. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se as amostras da temperatura ambiente a  $900^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Foi utilizada uma proporção mássica de catalisador para óleo de  $3$  para  $10$  ( $3:10$ ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas via rota 1 e rota 2 (MS-I e MS-II, respectivamente), das amostras obtidas via mistura mecânica das zeólitas comerciais (MC-I e MC-II), e das amostras comerciais puras ferrierita (FER) e ZSM-5 (MFI). As amostras comerciais puras foram utilizadas como amostras padrão para a identificação e quantificação das fases presentes nas misturas sintetizadas e nas misturas mecânicas.

Através da análise dos difratogramas, foi possível observar a formação da mistura de fases de FER e MFI, bem como verificar uma boa cristalinidade das amostras sintetizadas e das misturas mecânicas. A Tabela 1 fornece os dados da quantificação de fases de todas as misturas. O percentual das fases formadas nas misturas foi calculado com base na integração dos três picos mais intensos de cada fase (FER e MFI) através da Equação 01.

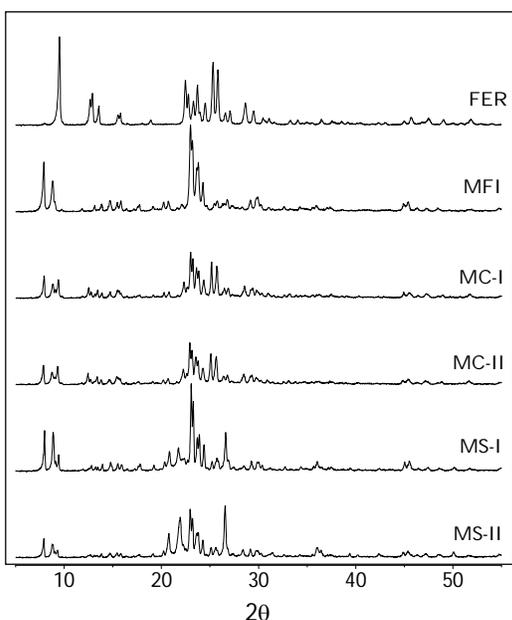


$$F_A(\%) = \frac{\sum I_A}{\sum I_A + \sum I_B} \times 100 \quad (01)$$

onde  $F_A(\%)$  é a quantidade formada da fase A,  $\sum I_A$  é a soma das áreas integradas dos picos mais intensos da fase A, e  $\sum I_B$  é a soma das áreas integradas dos picos mais intensos da fase B.

**Tabela 1.** Quantificação de fases das amostras.

Amostra	FER (%)	MFI (%)
MS-I	27	73
MS-II	53	47
MC-I	44	56
MC-II	60	40

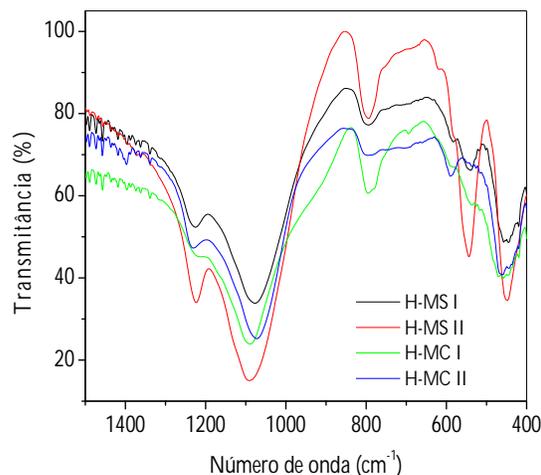


**Figura 1.** Difratogramas de raios X da ferrierita (FER), ZSM-5 (MFI), misturas mecânicas (MC-I e MC-II), e misturas sintetizadas via rota 1 (MS-I) e 2 (MS-II) por 120 horas.

A Figura 2 descreve os espectros de absorção das misturas H-MS-I, H-MS-II, H-MC-I e H-MC-II na região de absorção das zeólitas ( $1250 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Comparando os

espectros de infravermelho das amostras verifica-se que todas exibiram as mesmas bandas de absorção, com mudanças nas intensidades.

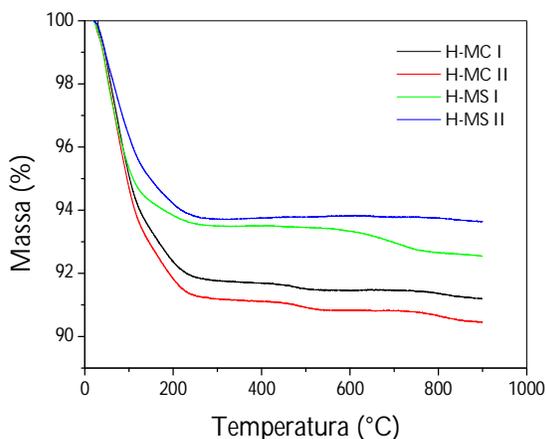
Baseado nas atribuições de Flanigen *et al.* (1971), foram observadas bandas de absorção encontradas em zeólitas. As bandas em torno de  $1220$  e  $1090 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações assimétricas internas e externas aos tetraedros, respectivamente. As bandas em torno de  $790 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações simétricas externas aos tetraedros. Bandas em torno de  $540 \text{ cm}^{-1}$ , muito evidenciada na H-MS-II, corresponde a vibrações do anel duplo. Por fim, as bandas em torno de  $450 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações das ligações T-O. A análise dos espectros de infravermelho permitiu verificar que não houve modificação estrutural dos catalisadores devido ao processo de troca iônica.



**Figura 2.** Espectros FTIR das misturas H-MS-I, H-MS-II, H-MC-I e H-MC-II na região de absorção em zeólitas.

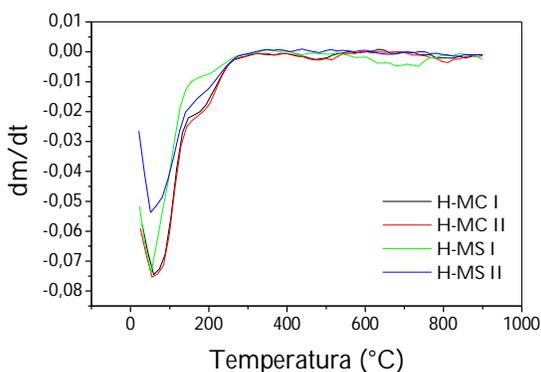
A Figura 3 ilustra as curvas termogravimétricas das misturas em análise. A perda de massa inicial é devida principalmente à desidratação nas cavidades das misturas zeolíticas. A H-MS-II apresentou menor perda de massa e maior estabilidade térmica que as demais misturas. Após  $250 \text{ °C}$  a H-MS-II, H-MC-I e H-MC-II não apresentaram perdas significativas. Para estas misturas não houve maiores trocas ou transformações entre  $750$  e  $1000 \text{ °C}$ ,

determinando, de acordo com Khomane *et al.* (2001), a alta estabilidade das misturas. As misturas mecânicas, H-MC-I e H-MC-II, apresentaram maiores perdas de massa que as misturas sintetizadas.



**Figura 3.** Curvas termogravimétricas das misturas H-MS-I, H-MS-II, H-MC-I e H-MC-II.

Para melhor visualizar o comportamento das curvas TG das amostras estudadas, foram geradas suas curvas DTG, conforme ilustrado na Figura 4.

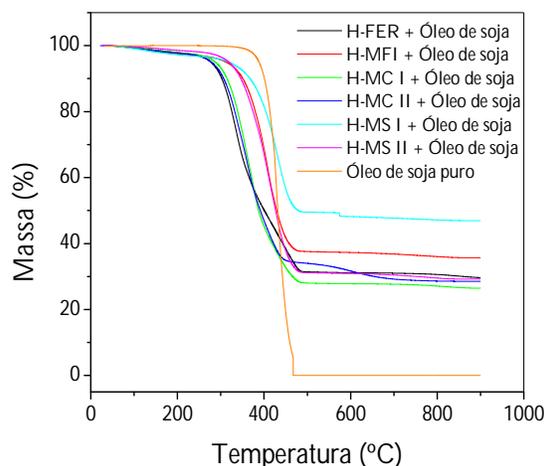


**Figura 4.** Curvas DTG das misturas H-MS-I, H-MS-II, H-MC-I e H-MC-II.

As curvas DTG das misturas apresentaram estágios de decomposição semelhantes. A perda inicial de massa nas amostras em temperatura abaixo de 100 °C e por volta de 100 -

150 °C, causada pela dessorção de água fisicamente adsorvida dentro dos poros das estruturas, é típica de zeólitas e pode ocorrer em uma única fase ou em etapas (Fungaro e Borrelly, 2012). A maior intensidade e largura dos picos referentes às misturas comerciais sugerem um maior teor de água adsorvida nas suas estruturas.

A Figura 5 ilustra as curvas TG das amostras de óleo de soja puro, e das amostras catalisador + óleo de soja.



**Figura 5.** Curvas TG da pirólise do óleo de soja com as misturas H-MS-I, H-MS-II, H-MC-I e H-MC-II, com as zeólitas FER e MFI, e do óleo de soja puro, a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

O processo de craqueamento consiste na quebra de moléculas, evidenciado nas curvas TG pela perda de massa. Na Figura 5 é possível verificar que a degradação (perda de massa) do óleo ocorre a menores temperaturas quando o processo é catalítico. As curvas indicam que a pirólise do óleo de soja com catalisador atingiu menores temperaturas de craqueamento quando comparado ao óleo puro, ou seja, o óleo foi degradado mais rapidamente na presença de catalisador.

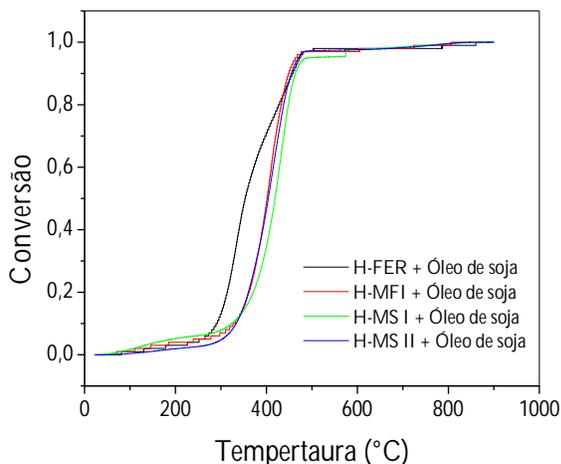
Para melhor visualizar os resultados das curvas TG referentes à pirólise, foram obtidas curvas de conversão em função da temperatura (Figuras 6 e 7). As curvas de conversão foram



obtidas partindo das curvas TG, por meio da seguinte relação (Leiva et al., 2006):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (02)$$

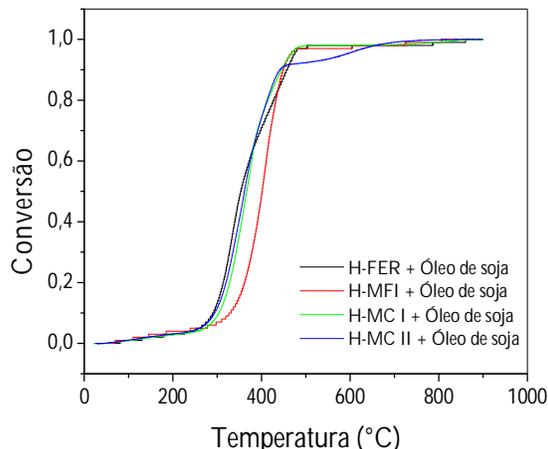
onde  $\alpha$  é a conversão,  $m$  a massa da amostra que varia com a temperatura,  $m_0$  a massa inicial da amostra e  $m_\infty$  a massa remanescente.



**Figura 6.** Curvas de conversão da pirólise do óleo de soja sobre a H-MS-I, H-MS-II, FER e MFI.

O comportamento das curvas é semelhante para as amostras. Porém, quando o processo é catalítico, há uma diferença no perfil das mesmas. Conforme ilustrado na Tabela 2, as conversões máximas do óleo vegetal ocorreram entre 440 e 465 °C, dependendo da zeólita utilizada. As misturas sintetizadas H-MS-I e H-MS-II apresentaram, em sua maioria, maiores temperaturas de conversão que as zeólitas FER e MFI puras. Por outro lado, as misturas mecânicas apresentaram menores temperaturas de conversão que a MFI pura, e maiores temperaturas que a FER pura em conversões inferiores a 70%. A partir deste valor, as misturas comerciais apresentaram menores temperaturas de conversão que as zeólitas comerciais sintéticas de partida. Dentre as misturas mecânicas, a H-MC-II apresentou, embora não muito diferente,

temperaturas de conversão menores que a H-MC-I.



**Figura 7.** Curvas de conversão da pirólise do óleo de soja sobre a H-MC-I, H-MC-II, FER e MFI.

Fazendo uma abordagem geral, a FER apresentou melhores temperaturas em conversões inferiores a 70% (Tabela 2). A partir deste valor, as misturas H-MC-I e H-MC-II apresentaram, repectivamente, melhores temperaturas de conversão.

## 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível verificar a eficiência de misturas zeolíticas obtidas por diferentes rotas de síntese e seu comparativo com zeólitas comerciais e suas misturas para o processo de pirólise catalítica de óleo de soja.

As rotas utilizadas para síntese das misturas apresentaram boa cristalinidade e a formação das fases desejadas, embora com percentuais diferentes. Conforme verificado nas curvas TG/DTG, as misturas mecânicas apresentaram melhores conversões quando comparadas às misturas sintetizadas hidrotérmicamente. Em relação às zeólitas comerciais de referência, as misturas mecânicas apresentaram melhores conversões que a MFI, e melhores que a FER a partir de 70% de conversão.



**Tabela 2.** Temperaturas de conversões do óleo de soja sobre as zeólitas.

Conversão $\alpha$ (%)	Temperaturas de Conversão (°C)					
	Óleo de Soja + H-FER	Óleo de Soja + H-MFI	Óleo de Soja + H-MS-I	Óleo de Soja + H-MS-II	Óleo de Soja + H-MC-I	Óleo de Soja + H-MC-II
10	298	326	324	334	304	294
20	313	361	371	360	328	320
30	327	378	393	378	342	335
40	339	390	407	392	355	349
50	352	401	419	404	367	362
60	371	410	428	415	378	374
70	396	420	438	426	391	392
80	426	432	448	438	414	413
90	456	448	464	455	445	442

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHO, A.; KUMAR, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, D. Y. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure. *Fuel*, v. 87, p. 2493-2501, 2008;
- BASTIANI, R.; LAM, Y. L.; HENRIQUES, C. A.; SILVA, V. T. Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking. *Fuel*, v. 107, p. 680-687, 2013;
- BONILLA, A.; BADOUIN, D.; PEREZ-RAMIREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. *J. Catal.*, v. 265, p. 170-180, 2009;
- CARLSON, T. R.; TOMPSETT, G. A.; CORNER, W. C.; HUBER, G. W. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Top. Catal.*, v. 52, p. 241-252, 2009;
- FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. H. *Adv. Chem. Ser.* 101, 161 (1971);
- FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, vol. 58, p. 77-83, 2012;
- JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A., *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites – Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 33, Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1987;
- JAE, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D.; AUERBACH, S. M.; LOBO, R. L.; HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts



for biomass conversion. *J. Catal.*, v. 279, p. 257–268, 2011;

KHOMANE, R. B.; KULKARNI, B.; AHEDI, R. K. Synthesis and Characterization of Ferrierite-Type Zeolite in the Presence of Nonionic Surfactants. *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 236, p. 208–213, 2001;

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. *Quim. Nova*, vol. 29, p. 940-946, 2006;

PATTIYA, A.; TITIOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast Pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 81, p. 72-79, 2008;

PEREGO, C.; BOSETTI, A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. *Microp. Mesop. Mat.*, v. 144, p. 28–39, 2011;

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 896-910, 2006;

VALLE, B.; GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. Y.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Selective production with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2060-2070, 2010;

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, pp. 175–188, 2000;

WICHTERLOVÁ, B.; TVARŮŽKOVÁ, Z.; SOBALÍK, Z.; SARV, P. Determination and properties of acid sites in H-ferrierite: a comparison of ferrierite and MFI structures, *Microp. Mesop. Mat.*, vol. 24, p. 223–233, 1998.