

# Síntese sustentável de zeólitas tipo FER empregando sílica da casca de arroz como matéria prima alternativa

Maria Eduarda D. Inácio<sup>1\*</sup>, Katia B. Gusmão<sup>1</sup>, Anderson J. Schwanke<sup>1</sup>

\*Autor correspondente: [dagostininacio@hotmail.com](mailto:dagostininacio@hotmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

## Resumo/Abstract

**RESUMO** – Este estudo reportou a síntese sustentável de zeólitas de topologia ferrierita (FER) empregando reagentes de baixo custo, em específico, a sílica da casca de arroz. Os resultados de caracterização indicaram que a sílica calcinada apresentou caráter amorfo, e que após empregada na síntese, foi consumida para a obtenção da zeólita ferrierita. A incorporação do agente direcionador de estrutura orgânico foi comprovada por análise termogravimétrica. O material apresentou pureza de fase e morfologia do tipo nanoagulhas.

*Palavras-chave:* ferrierita, zeólita, síntese sustentável.

**ABSTRACT** – This study reported a sustainable synthesis of zeolite with ferrierite type topology (FER) employing rice husk silica as a low-cost reactant. Characterization results indicated that obtained silica had an amorphous character, and that after being used in the synthesis, it was consumed to obtain the ferrierite zeolite. The incorporation of the organic structure directing agent (OSDA) was confirmed by thermogravimetric analysis. The material showed phase purity and nanoneedle-like morphology.

*Keywords:* ferrierite, zeolite, sustainable synthesis.

## Introdução

Zeólitas são materiais versáteis empregados extensivamente em processos de adsorção, troca iônica e catálise. Os canais e cavidades destes materiais conferem efeitos de confinamento e seletividade de forma, pois são formados a partir do encadeamento de tetraedros TO<sub>4</sub> (Si, Al, Ge, Nb, Ti, B, etc.) como unidades primárias de construção, coordenados entre si por átomos de oxigênio. O grupo das “Big Five” (\*BEA, MOR, MFI, LTA, FER) representa as cinco estruturas com aplicação catalítica bem estabelecida e produção em larga escala, dentre os 255 tipos de topologias zeolíticas conhecidas até hoje (1). A topologia FER apresenta densidade de rede de 12.7 T/1000Å<sup>3</sup> e consiste em um sistema bidimensional com uma interseção de canais formados por anéis de 10 (0,54 nm x 0,42 nm) e 8 (0,48 nm x 0,35 nm) membros (2). As zeólitas FER são empregadas principalmente em reações de isomerização de n-buteno para produção de iso-buteno e como aditivo ao catalisador ZSM-5 na desparafinação por craqueamento seletivo para a produção de lubrificantes (3).

Apesar de haver estudos reportando variáveis nas condições de síntese de zeólitas do tipo FER, ela geralmente envolve o emprego de diferentes ADEOS (piridina, pirrolidina, etilenodiamina, trietilamina), razões Si/Al, temperatura e tipos de íons (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) (3) não foram reportados trabalhos focados no emprego de fontes de silício alternativas para a síntese destas zeólitas. Assim, este trabalho teve como objetivo a avaliação do emprego da

sílica da casca de arroz como fonte alternativa de sílica para a síntese de zeólitas de estrutura FER.

## Experimental

### Obtenção da sílica da casca de arroz (CAC)

A sílica da casca de arroz foi obtida a partir da calcinação da casca de arroz a 600 °C conforme descrito na literatura.

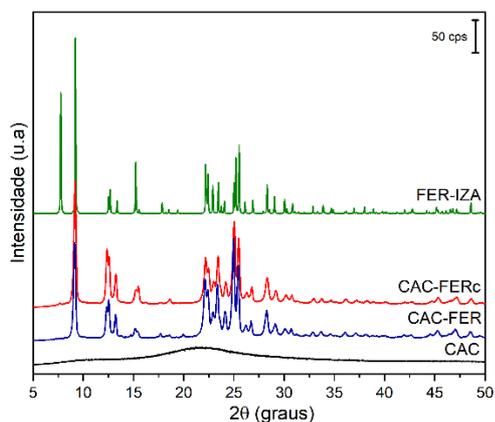
### Síntese da zeólita ferrierita (FER)

A síntese foi realizada de forma similar ao reportado na literatura (3), em 150 °C, por 10 dias em modo dinâmico utilizando etilenodiamina como agente direcionador de estrutura orgânico (ADEO) e sílica da casca de arroz (CAC). O material foi caracterizado por difração DRX, TG, MEV e fisissorção de N<sub>2</sub>.

## Resultados e Discussão

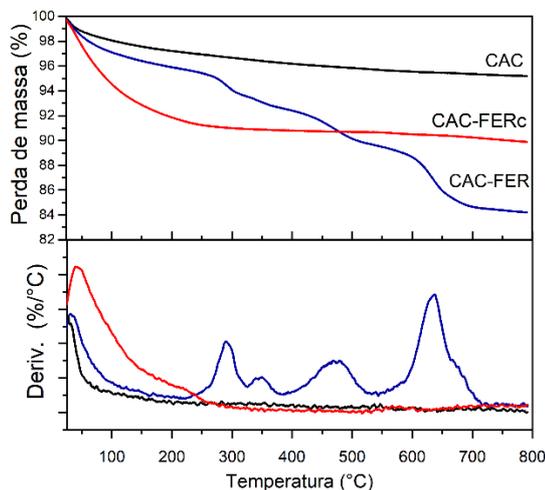
A Figura 1 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados. O padrão de difração da matéria prima CAC apresentou uma elevação do *background* em  $2\theta = 15 - 30^\circ$ , indicando o caráter amorfo da sílica da casca de arroz após a calcinação a 600 °C. Os padrões de DRX do material sintetizado (CAC-FER) apresentam as reflexões características de materiais de topologia FER, uma vez que

os picos de difração coincidem com o padrão de referência da Associação Internacional de Zeólitas (FER-IZA) (2). No entanto, a ausência da reflexão em  $2\theta = 7.8^\circ$  sugere uma redução do plano cristalográfico (110) no material sintetizado.



**Figura 1.** Difratoograma da sílica da casca de arroz (CAC), da zeólita sintetizada (CAC-FER) e calcinada (CAC-FERc).

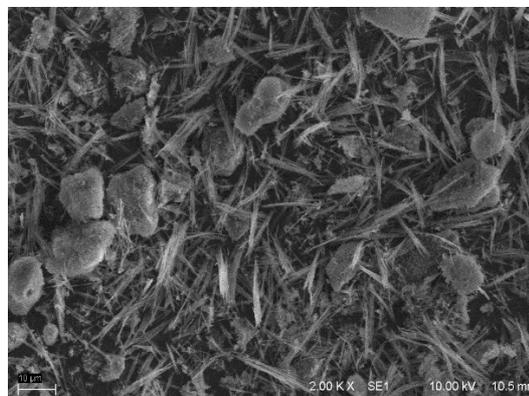
Análises termogravimétricas foram realizadas para comprovar a oclusão do ADEO na estrutura zeolítica. A Figura 2 apresenta as perdas térmicas de cada material. Observa-se que o material CAC-FER apresentou quatro eventos térmicos acima de 200 °C, os quais estão associados à combustão do ADEO, indicando diferentes interações na estrutura zeolítica.



**Figura 2.** Curvas termogravimétricas da sílica da casca de arroz (CAC), da zeólita sintetizada (CAC-FER) e calcinada (CAC-FERc).

As imagens de MEV revelam que a zeólita CAC-FERc apresentou algumas partículas grandes de hábitos irregulares. No entanto, a maioria das partículas menores apresentou caráter fibroso com aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  de comprimento e 3  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Em maiores ampliações (não mostrado) foi observado que tais

partículas são formadas pela aglomeração de cristalitos finos e alongados com formatos de nanoagulhas.



**Figura 3.** MEV da zeólita CAC-FER sintetizada.

Os resultados de fisissorção de  $\text{N}_2$  da zeólita CAC-FERc indicou um aumento nos valores de área superficial específica em comparação a matéria prima CAC, revelando um aumento na porosidade no material final.

## Conclusões

Foi possível obter a zeólita ferrierita com pureza de fase utilizando sílica da casca de arroz como fonte alternativa. O material sintetizado CAC-FERc apresentou porosidade superior à sílica de partida CAC e morfologia fibrosa, formada a partir da aglomeração de nanoagulhas.

## Agradecimentos

Aos projetos MULTIMAT e REJEMEA pelo apoio financeiro e a UFRGS pela bolsa de IC concedida.

## Referências

1. Fernandez S; Ostraat M L., Zhang K; Toward rational design of hierarchical beta zeolites: An overview and beyond. *Alche Journal*. 2020.
2. IZA – *International Zeolite Association*. Database structure. Acessado em 22/08/2023. [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_plot.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/pow_plot.php)
3. E. Catizzone, M. Migliori, T. Mineva, S. van Daele, V. Valtchev and G. Giordano, *Microporous Mesoporous Mater.* 2020, 296, 109987.