

Utilização de Lignina na Síntese de ZSM-5 Hierárquica para Produção de Biodiesel

Taynara S. de Andrade^{1*}, Renato D. Barbosa^{1**}, Thamiris F. Paiva¹, Jeiveison G. S. S. Maia¹, José Marcos Ferreira², Manuella Correia², Camila G. Flores³ e Ewellyn Capanema⁴

¹ISI Biossintéticos & Fibras, FIRJAN SENAI Parque Tecnológico, CEP 21941-857, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

²Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC S.A.), CEP 23565-160, Santa Cruz, RJ, Brasil

³Zeofertil, CEP 90619-900, RS, Porto Alegre

⁴Research Institutes of Sweden (RISE), Stockholm, SWE, Suécia

*tandrade@firjan.com.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Zeólitas ZSM-5 hierárquicas foram sintetizadas por método hidrotérmico livre de *templates*, utilizando HMWSKL (*High Molecular Weight Softwood Kraft Lignin*) como agente estruturante. A presença de lignina promoveu aumento de ~20% no volume de mesoporos em relação à amostra convencional, com cerca de 40% da porosidade total atribuída à mesoporosidade. A caracterização por DRX e adsorção de N₂ confirmou a formação da estrutura MFI e da porosidade hierárquica. Nos testes catalíticos, o material obteve 49% de conversão na esterificação do ácido oleico, superando a reação em branco e valores da literatura. Os resultados destacam o potencial da lignina na síntese de catalisadores sustentáveis.

Palavras-chave: Zeólita mesoporosa; Lignina; Biodiesel.

ABSTRACT - Hierarchical ZSM-5 zeolites were synthesized by a *template-free* hydrothermal method using High Molecular Weight Softwood Kraft Lignin (HMWSKL) as a structuring agent. The presence of lignin promoted an approximately 20% increase in mesopore volume compared to the conventional sample, with about 40% of the total porosity attributed to mesoporosity. Characterization by X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption confirmed the formation of the MFI structure and hierarchical porosity. In catalytic tests, the material achieved 49% conversion in oleic acid esterification, outperforming the blank reaction and literature values. The results highlight the potential of lignin in the synthesis of sustainable catalysts.

Keywords: Mesoporous zeolite; Lignin; Biodiesel.

Introdução

A modificação do catalisador na reação de esterificação do ácido oleico, reação modelo para produção do biodiesel, é fundamental para superar limitações inerentes aos catalisadores microporosos convencionais, como a ZSM-5. Embora essa zeólita apresente acidez e estabilidade adequadas para a reação, sua estrutura predominantemente microporosa restringe a difusão e o acesso das moléculas maiores, como o ácido oleico, aos sítios ativos. Para superar essa limitação, zeólitas hierárquicas com micro e mesoporos têm sido desenvolvidas. A lignina, subproduto renovável da indústria de papel, atua como *template* na formação de mesoporos ⁽¹⁾. Este estudo propõe seu uso na síntese de ZSM-5 hierárquica aplicada à esterificação de ácido oleico para produção de biodiesel.

Experimental

Zeólitas hierárquicas do tipo ZSM-5 foram sintetizadas por meio de um método hidrotérmico livre de *templates*, adaptado de Kim et al. ⁽²⁾, utilizando HMWSKL, fornecida pelo instituto sueco RISE. O processo foi conduzido com o apoio técnico da Zeofertil Soluções Tecnológicas Ltda. O projeto foi desenvolvido em parceria com a FCC S.A., seguindo metodologia adaptada e não divulgada em detalhe

por razões estratégicas. Os reagentes incluíram NaOH, Ludox (30% SiO₂), NaAlNO₂, ligninas, ZSM-5 comercial (semente) e NH₄NO₃. Avaliou-se o efeito do tempo de cristalização (16 e 24 h) a 180 °C em reatores de 100 mL (modo estático), com posterior escalonamento para reatores de 1 L, com aumento de massa em 10 vezes e sob agitação durante a etapa de cristalização.

A cristalinidade das zeólitas das amostras foi avaliada por Difração de Raios-X (DRX) (Panalytical Aeris, radiação Cu K α com λ = 0,15406 nm, 40 kV, 7,5 mA), com varredura de 5–90° (2 θ), com um intervalo de passo de 0,03° e um tempo de contagem de 200 segundos. As propriedades texturais das ZSM-5 foram determinadas por adsorção de N₂ a 77 K (BELSORP MAX, Microtrac). A área superficial específica foi calculada pelo método BET, enquanto os volumes de microporos e mesoporos, bem como a área de mesoporos, foram obtidos pelo método t-plot.

Os testes de esterificação do ácido oleico foram realizados em reator batelada de 800 mL, em escala de bancada, utilizando o catalisador HMW-ZSM-5(24h) à base de lignina. As reações ocorreram a 100 °C, com razão molar metanol:ácido oleico de 15:1, 10% em massa de catalisador, a 500 rpm e tempo reacional de 1h. A conversão foi avaliada pelo teor de ácido graxo livre (TAGL), determinado por titulação ácido-base segundo a norma AOCS 5a-40 (2009).

^{**}Laboratório Núcleo de Catálise (NUCAT), COPPE-UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco I, sala 2000, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X das amostras com lignina HMWSKL com tempo de cristalização de 16 e 24 h (**Figura 1**) mostraram picos característicos da zeólita ZSM-5, com sinais bem definidas nos intervalos de 2θ entre $7-9^\circ$ e $22-25^\circ$, típicos da estrutura MFI. Os resultados indicam que a lignina não afetou a formação da fase cristalina, confirmando sua viabilidade como agente estruturante.

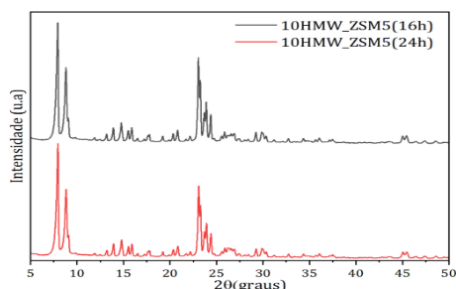


Figura 1. Difratograma das zeólitas ZSM-5.

A isoterma de adsorção de N_2 da amostra HMW-ZSM-5 com tempo de cristalização de 24 h (**Figura 2**), apresenta porosidade hierárquica que combina características dos tipos I e IV, o que indica a coexistência de microporos e mesoporos, em conformidade com a literatura ⁽³⁾.

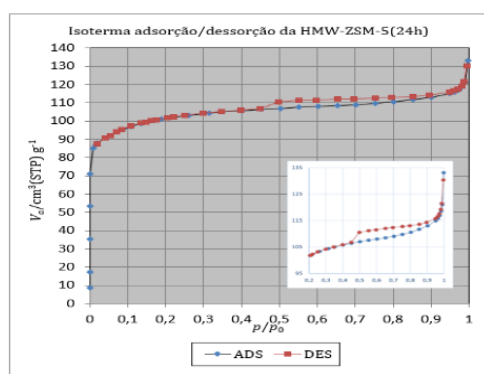


Figura 2. Análise textural da síntese de ZSM-5 com lignina HMWSKL no tempo de 24 horas.

A amostra apresentou um aumento de cerca de 20% no volume de mesoporos em relação à amostra sem lignina, (**Tabela 1**). Cerca de 40% do volume total de poros da HMW-ZSM-5 (24h) corresponde a mesoporos, evidenciando o papel da lignina na formação de porosidade hierárquica.

Tabela 1. Propriedades texturais do cat. HMW-ZSM-5(24h) comparadas à ZSM-5(24h) sem lignina (estático, 180°C , 24 h).

Amostra	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{meso} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ZSM-5(24h) estático	0,114	0,055	0,169	376	95
HMW-ZSM-5(24h)	0,112	0,066	0,178	380	103

Nos testes catalíticos realizados em duplicatas, o HMW-ZSM-5(24h) alcançou $49,0 \pm 0,8\%$ de conversão na esterificação do ácido oleico, superando a reação em branco ($45,0 \pm 0,2\%$) (**Tabela 2**) e a literatura (35%) ⁽⁴⁾, destacando seu potencial na produção de biodiesel, um produto de maior valor agregado. O leve aumento da mesoporosidade pode ter favorecido a difusão e o acesso aos sítios ativos, contribuindo para a melhoria da eficiência catalítica.

Tabela 2. Reações de esterificação do ácido oleico com e sem o catalisador HMW-ZSM-5(24h) avaliados a 100°C , razão M:A de 15:1, 10% de catalisador, 500 rpm e 1 h de reação.

Amostra	*M:A	Conversão (%)
HMW-ZSM-5(24h)	15:1	$49,0 \pm 0,8$
Reação em branco (sem cat.)	15:1	$45,0 \pm 0,2$

*M:A - relação molar entre metanol e ácido oleico

Conclusões

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada com sucesso utilizando lignina como agente estruturante, demonstrando a viabilidade dessa abordagem sustentável na modificação da porosidade do material. A lignina promoveu um discreto incremento no volume de mesoporos, resultando num catalisador mais ativo para a esterificação do ácido oleico. Esse ganho de atividade pode ser atribuído a alguma melhoria na difusão e no acesso aos sítios ácidos. Os resultados destacam o potencial do catalisador hierárquico obtido na produção de biodiesel, reforçando o uso de resíduos renováveis no desenvolvimento de novos catalisadores.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Zeofertil e à RISE pela parceria essencial no desenvolvimento deste projeto. Também manifestamos nossa gratidão à EMBRAPPI pelo apoio institucional e recursos, assim como à FCC S.A. pelo investimento e confiança na viabilização desta iniciativa.

Referências

1. C. G. Flores; H. Schneider; B. Louis, *Catalysts*, **2022**, 12, 368.
2. S. D. Kim; S. H. Noh; J. W. Park; W. J. Kim, *Microporous e Mesoporous*. **2006**, 92, 181-188.
3. H. Schneider; T. Schmitz; C. G. Flores; B. Louis; I. C. Tessaro; N. R. Marcilio, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2024**, 27,1-8.
4. S. S. Vieira, Dissertação de Mestrado, Produção de Biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos, Universidade Federal de Lavras, **2011**.