

## DIFERENTES FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA NA PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

G. M. de Paula<sup>1</sup>; L. A. Lima<sup>1</sup>; M. G. F. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó,  
CEP 58.109-970, Campina Grande-PB, Brasil

e-mail: [gustafpaula@hotmail.com](mailto:gustafpaula@hotmail.com)

### RESUMO

*Este trabalho teve por objetivo sintetizar SBA-15 utilizando Argila Chocolate B e cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de sílica, substitutas do TEOS. As peneiras moleculares foram sintetizadas com argila ou cinzas de casca de arroz como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador de estrutura, em agitação durante 24 horas, e posteriormente, foram submetidos a tratamento hidrotérmico a 100 °C por 48 horas. Os materiais obtidos foram calcinados a 550 °C por 7 horas. O material obtido foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Raios X (EDX) para verificar a formação da SBA-15. Com as análises de EDX observou-se alto teor de sílica na argila chocolate B e nas cinzas de casca de arroz, pelo DRX verificou-se a formação das peneiras moleculares mesoporosa SBA-15.*

Palavras-chave: SBA-15, Argila chocolate B, Cinzas de casca de arroz.

### INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são sólidos de porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. De acordo com a IUPAC as peneiras moleculares são classificadas pelo diâmetro dos poros (DP) como:

Peneiras microporosas ( $DP < 2 \text{ nm}$ ), peneiras mesoporosas ( $2 \text{ nm} < DP < 50 \text{ nm}$ ) e peneiras macroporosas ( $DP > 50 \text{ nm}$ ) <sup>(1)</sup>.

As sínteses de peneiras mesoporosas foram impulsionadas pela necessidade de um maior aproveitamento da fração mais pesada do petróleo, devido à necessidade de suportes catalíticos que possibilitassem a craqueamento de moléculas mais longas e ramificadas <sup>(2,3)</sup>.

A peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente, estabilidade térmica mais elevada em comparação com M41S, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000  $\text{m}^2/\text{g}$  espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura do MCM-41 <sup>(3,4,5)</sup>.

A SBA-15 é sintetizada usando, geralmente, (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador, dissolvidos em meio ácido <sup>(3,5)</sup>. A síntese clássica da SBA-15 é realizada através de uma etapa de envelhecimento térmico seguido de uma síntese hidrotérmica.

O uso de tetraetil ortosilicato (TEOS) como fonte de sílica na síntese da peneira molecular SBA-15 onera o custo de preparação da peneira molecular. Sob este aspecto é interessante testar novas fontes de sílica, tais como a cinza de casca de arroz e argila. As sínteses de peneiras moleculares a partir de fontes de reagentes naturais constituem uma rota economicamente atrativa devido a propriedades promissoras dos produtos obtidos a partir deles <sup>(6)</sup>. Nesse sentido este trabalho tem como objetivo a síntese da peneira molecular SBA-15, utilizando-se como fonte de sílica a Argila Chocolate B e cinzas de casca de arroz.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Ativação Ácida da Argila Chocolate B

A Argila Chocolate B, proveniente da empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no estado da Paraíba – Brasil, utilizada na síntese da peneira molecular SBA-15 como fonte de sílica, foi passada em peneira de malha 200 mesh e submetido a um tratamento ácido. Este procedimento se deu da seguinte maneira:

preparou-se uma solução de ácido sulfúrico 6M e adicionou-se a argila chocolate B com razão de 1:6 sob agitação, o material foi mantido sob agitação a 100 °C por 2 horas. Em seguida o material foi levado para estufa por 24 horas. O sólido final foi lavado com água deionizada e filtrados até pH 7, e depois foi seco em estufa por 100°C.

#### Ativação ácida e térmica das Cinzas de casca de arroz

A matéria prima, casca de arroz, que foi utilizada neste trabalho é oriunda da cidade de Caicó - RN. A casca de arroz foi submetida a um tratamento térmico. Este procedimento se deu da seguinte maneira: A casca de arroz foi aquecida gradualmente com patamares de 100 em 100 °C até atingir a temperatura máxima de 600 °C, onde permaneceu por 4 horas. Após este tratamento térmico foi utilizado um processo de lixiviação no qual consistiu em agitar cerca de 25g de cinzas de casca de arroz em 500 ml de solução de HCl (1 mol/L) à 100 °C por 2 horas. Após a lixiviação, a casca residual foi lavada com água deionizada, seca a 110 °C por 4 horas e submetido ao mesmo tratamento térmico descrito anteriormente, o mesmo foi passado em peneira de malha 200 mesh.

#### Síntese da Peneira Molecular SBA-15

A síntese da peneira molecular SBA-15 seguiu o procedimento baseado em Zhao<sup>(5)</sup>, utilizando uma mistura reacional com composição molar: 1.0 SiO<sub>2</sub> : 0.017 P123 : 5.7 HCl : 193 H<sub>2</sub>O. Inicialmente, dissolveu-se o surfactante Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)- poli(óxido de etileno)) – Aldrich, em HCl concentrado, em seguida adicionou-se água, sob agitação e aquecimento à 35°C, permanecendo por 30 minutos para total dissolução do pluronic . Na sequência, a fonte de sílica, argila Chocolate B ou cinzas de casca de arroz, foi adicionada permanecendo sob agitação e aquecimento por 24 horas. Em seguida, o material foi levado à estufa para síntese hidrotérmica a 95°C durante 48 horas. Concluída esta etapa, o material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60°C por 24 horas. O material obtido foi calcinado, em mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min por 7 horas, a

uma Temperatura de 550°C. Os materiais obtidos foram denominado de SBA-15(ACB) e SBA-15 (CCA).

### Caracterização

Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) - Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material (Argila Chocolate B) em termos qualitativo e semiquantitativo. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

Difração de Raios-X (DRX) - Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 0,5 a  $10^\circ$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química da Argila Chocolate B natural, Argila Chocolate B ativada quimicamente e Cinza casca de arroz ativada quimicamente e termicamente.

Tabela 1 - Composição química da argila Chocolate B natural, argila chocolate B ativada quimicamente e Cinzas de casca de arroz ativada quimicamente e termicamente.

<b>Amostra</b>	<b>SiO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)</b>	<b>SO<sub>3</sub>(%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)</b>	<b>Outros (%)</b>
Argila Chocolate B (natural)	69,4	14,9	1,6	9,1	5
Argila Chocolate B (ativada quimicamente)	95,7	1,4	2,2	1,0	0,6
Cinzas de casca de arroz (ativada quimicamente e termicamente)	96,2	-	1,9	0,5	1,0

Baseado nos resultados de análise química (Tabela 1), verificou-se que a porcentagem de sílica na cinza de casca de arroz é bastante elevada (96,2%), e que a argila Chocolate B natural é composta basicamente por óxidos de silício, alumínio e ferro provenientes possivelmente pela presença dos argilominerais quartzito, caulinita e esmectita, respectivamente<sup>(7)</sup>, e após o tratamento químico da argila foi eliminada uma alta quantidade de alumínio e ferro, obtendo um ótimo percentual de sílica (95,7%). Deste modo, o elevado teor de sílica de ambos os materiais pode ser utilizados como fonte de sílica na preparação da peneira molecular SBA-15.

As Figuras 1 (a) e (b) apresentam os difratogramas de raios X da Argila Chocolate B natural e Argila Chocolate B ativada quimicamente.

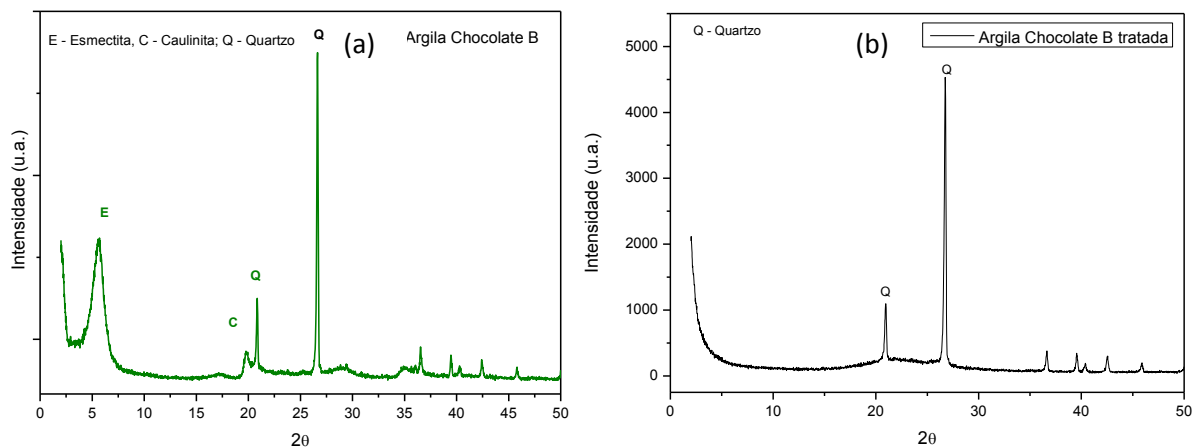


Figura 1 - Difratograma da argila Chocolate B: (a) natural, (b) ativada quimicamente.

A Figura 1a, difratograma de raios X das argilas Chocolate B natural, apresenta os picos característicos de uma argila esmectita, tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda a caulinita e quartzito<sup>(7)</sup>.

O difratograma da Argila Chocolate B tratada, Figura 1b, revela que o tratamento ácido foi eficaz para a remoção da esmectita e caulinita presente na Argila natural, permanecendo apenas quartzito.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X das cinzas casca de arroz.

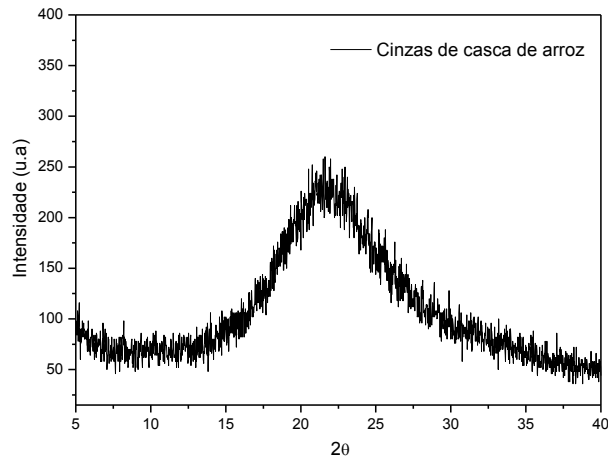


Figura 2 - Difratograma das cinzas de casca de arroz.

Pelo difratograma apresentado na Figura 2 observa-se um pico alargado na região entre 15 e 30° em 2 theta, correspondente a presença de sílica amorfa, indicando que a sílica derivada da casca de arroz não tem estrutura cristalina. Este comportamento está relacionado as condições em que foi realizado o tratamento térmico da casca de arroz (600°C/4horas), segundo Ugheoke & Mamat (2012)<sup>(8)</sup> a queima da casca de arroz a baixa temperatura (400°C-700°C) ocorre apenas a formação de sílica amorfa, e a queima da casca de arroz a alta temperatura (900°C - 1000°C) além da fase amorfa ocorre a formação de sílica na fase cristalina, na forma de cristobalita e vestígios de tridimita.

As Figuras 3 (a) e (b) apresentam os difratogramas de raios X das peneiras moleculares SBA-15 sintetizadas com Argila chocolate B (SBA-15 ACB) e Cinzas de casca de arroz (SBA-15 CCA), respectivamente.

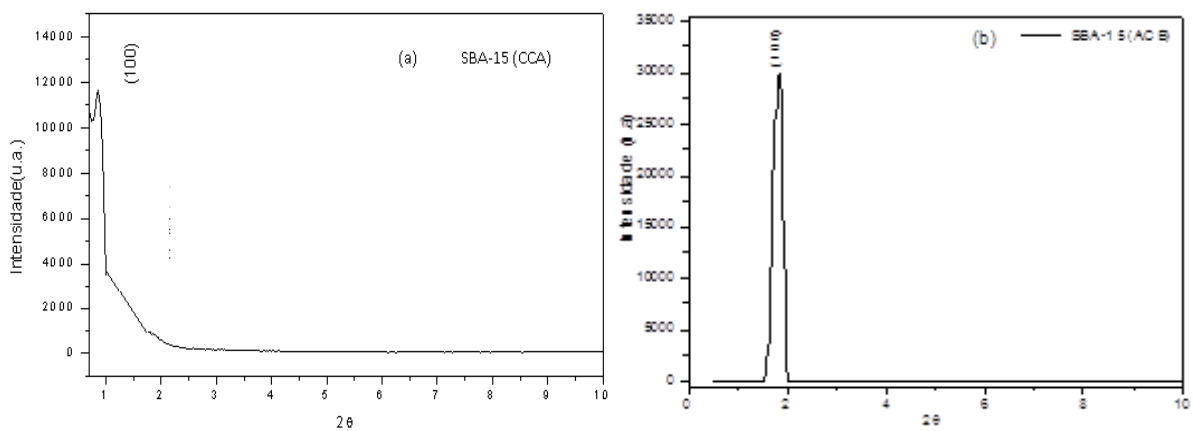


Figura 3 - Difratograma da amostra SBA-15 sintetizada com (a) cinzas de casca de arroz; (b) argila chocolate B.

As amostras sintetizadas com fontes alternativas SBA-15 (CCA) e SBA-15 (ACB), Figuras 3a e 3b respectivamente, apresentaram o pico correspondente ao plano de Miller (1 0 0) característico da formação da estrutura mesoporosa<sup>(5)</sup> em ambas as amostras, sendo que a peneira molecular sintetizada com argila chocolate B apresentou o pico deslocado para maior ângulo.

Os valores obtidos do espaço interplanar  $d_{100}$  e o parâmetro de cela unitária  $a_0$  das amostras de SBA-15 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Espaço interplanar  $d_{100}$  e o parâmetro de cela unitária  $a_0$  das amostras de sintetizadas.

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b><math>d_{(hkl)}</math> (nm)</b>	<b><math>a_0</math>(nm)</b>
SBA-15 (CCA)	0,86	10,3	11,9
SBA-15 (ACB)	1,87	4,7	5,45

De acordo com os valores obtidos na Tabela 2, observa-se que a peneira molecular SBA-15 (CCA) apresentou um valor de parâmetro de cela unitária  $a_0$  de aproximadamente 11,9 nm, estando em concordância com a literatura<sup>(2,3)</sup>. No entanto a peneira molecular SBA-15 (ACB) apresentou um baixo valor de espaço interplanar e parâmetro de cela unitária quando comparados com a literatura<sup>(2,3)</sup>, conseqüentemente podemos afirmar que o diâmetro de poro e/ou espessura da parede da peneira molecular SBA-15 (ACB) foi afetado.

## CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pelo EDX, observa-se que as fontes alternativas de sílica (Argila Chocolate B e cinzas de casca de arroz) possuem elevado teor de sílica. De acordo com os resultados de DRX verificou-se que as amostras sintetizadas com argila chocolate B e cinzas de casca de arroz resultaram na formação da peneira molecular SBA-15.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ANP/PRH-25 pelas bolsas concedidas. Agradecem também ao apoio financeiro da PETROBRAS.

## REFERÊNCIAS

1. MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Mater.* v.125, p.170–223, 2009.
2. RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; FERNANDES, F. A. N. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts. *Braz. J. petrol. gas*, v. 5, p. 149-157, 2011.
3. LIMA L. A. Desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15) Destinados a reação de Fischer-Tropsch, Campina Grande, UFCG, 2009, Monografia.
4. MASCARENHAS, A.J.S; OLIVEIRA, E.C.; PASTORE, H.O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola: Peneiras Moleculares*, maio 2001.
5. ZHAO, D.; WAN, Y. The Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. *Studies Surf. Catal.*, v. 268, cap.8, 1998.
6. SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; PARETTE, R.; KATSUKI, H.; CANNON, F. S.; SHAHIEN, M. G.; KHALIL, A. A; ABD, I.M.; GAID, E. L. Perchlorate uptake by organosilicas, organo-clay minerals and composites of rice husk with MCM-48. *Appl. Clay Sci.* v. 53, p. 621 – 628, 2011.
7. SOUZA SANTOS P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
8. UGHEOKE, I. B.; MAMAT O., A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties, *Maejo Int. J. Sci. Technol.* v. 6(03), p. 430-448, 2012.



## DIFFERENT ALTERNATIVE SOURCES OF SILICA IN THE PREPARATION OF MOLECULAR SIEVE SBA-15

### ABSTRACT

This study aimed to synthesize SBA-15 using B Clay Chocolate and rice husk ash as an alternative source of silica, a substitute for TEOS. The molecular sieves were synthesized clay or rice husk ash as silica source and the triblock copolymer, poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) PEO-PPO-PEO as the directing agent structure under stirring for 24 hours, and then were subjected to hydrothermal treatment at 100 ° C for 48 hours. The materials were calcined at 550 ° C for 7 hours. The material obtained was characterized by X ray Diffraction (DRX) and X ray spectroscopy (EDX) to verify the formation of SBA-15. In the EDX analysis was observed high silica content in the chocolate clay B and the rice husk ash by DRX was found the formation of mesoporous molecular sieves SBA-15.

Keywords: SBA-15, Chocolate clay B, rice husk ash.