

CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Fe/Cu/K/SBA-15 SINTETIZADO COM CINZAS DA CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA

R. S. Eduardo*, J. J. Rodrigues, M. G. F. Rodrigues

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó/Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, 58429-970 Campina Grande – PB, Brasil
**raphael_leahpar17@hotmail.com*

RESUMO

A utilização de peneiras moleculares mesoporosas, do tipo SBA-15, é considerada promissora por esse tipo de material apresentar uma estrutura organizada, permitindo sua utilização como suporte a diversos metais, propiciando ao catalisador maior atividade em determinadas reações de síntese. O ferro, metal considerado de baixo custo, possui vasta aplicabilidade em processos como fenton e Fischer Tropsch. A utilização de promotores alcalinos potencializa o poder catalítico do ferro suportado. Diante disso, foram preparados catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15 em base molar 100Fe/5Cu/18K/139SO₂; A SBA-15 foi sintetizada pelo método hidrotérmico e os metais impregnados por via úmida. A SBA-15 e o catalisador foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX). A SBA-15 também foi caracterizada por adsorção de nitrogênio (Método BET). A peneira molecular apresentou estrutura hexagonal, área específica e volume total de poros típicos da SBA-15. As análises dos catalisadores indicaram que os materiais mantiveram a estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos e teores de metal e sílica nas proporções pré-definidas.

Palavras-chave: SBA-15, Cinzas da Casca de arroz, Ferro.

INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos do tipo SBA-15 apresentam várias propriedades que os tornam potenciais catalisadores ácidos, destacando suas elevadas áreas superficiais. Além disto, estes materiais possuem paredes de poros espessas, resultando em uma maior estabilidade hidrotérmica. Entretanto, para torna-los cataliticamente ativos, por suas estruturas serem formadas basicamente de sílica, é necessária a introdução de metais em suas estruturas (1). A cinza da casca de arroz, produto de resíduos sólidos da indústria de geração de energia adequados à reciclagem, mostra-se promissora como subsídio à síntese de materiais mesoporosos. A sílica na casca de arroz é amorfa e transforma-se em sílica cristalina quando submetida a tratamentos térmicos e ácidos (2-3).

Catalisadores e adsorventes à base de óxidos de ferro têm sido usados em diversos processos industriais. Os materiais de ferro são eficientes e baratos. Entre os processos mais importantes destacam-se a síntese de amônia, a conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas, desidrogenação do etilbenzeno a estireno, amoxidação do propeno a acrilonitrila, desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno (4-5). Processos como o Fenton e o Fischer-Tropsch também utilizam o ferro como catalisador nas suas respectivas reações. Nos últimos anos tem sido proposta a utilização de catalisadores a base de ferro em fase sólida, podendo ser empregado óxidos de ferro puros ou impregnados em matrizes sólidas. (6)

O efeito do potássio sobre a atividade em catalisadores de ferro suportados é mais significativo quando comparados com catalisadores de ferro precipitados devido ao efeito de dispersão no suporte (7). Os catalisadores de ferro suportado promovidos com potássio e combinados com diferentes promotores estruturais têm efeitos catalíticos variados. Por outro lado, a difusão de superfície dos reagentes e intermediários (chamado transbordamento) entre as regiões de metal e o suporte ou promotores estruturais, podem melhorar aparentemente a atividade catalítica e seletividade (8-9).

Estudos sobre o uso de diferentes suportes (10) utilizados como promotores estruturais combinados com potássio em catalisadores de ferro têm sido relatados; Os resultados indicam que promotores estruturais afetam o efeito promocional químico do potássio. Do ponto de vista da carburação, o potássio combinado com Al_2O_3 é mais eficiente em relação ao K-ZSM-5. Do ponto de vista da conversão de CO, K- Al_2O_3 também é mais eficaz comparado ao K- SiO_2 . Quanto à conversão de H_2 , o K-ZSM-5 é mais eficiente, enquanto o K- Al_2O_3 é menos eficiente no início da reação e o K- SiO_2 no final. Do ponto de vista da seletividade a hidrocarboneto, K- SiO_2 é mais eficaz comparado ao K-ZSM-5. Os diferentes efeitos do potássio com diferentes promotores estruturais na atividade e seletividade dos catalisadores indicam uma interação complexa entre potássio e promotores estruturais.

Este trabalho visa a preparação e a caracterização de catalisadores de ferro suportados em peneiras moleculares do tipo SBA-15, utilizando potássio e cobre como promotores químicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ativação térmica da casca de arroz

A casca de arroz foi submetida a um tratamento térmico em mufla a temperatura de 600 °C (patamares de 100 °C) por um período de 4 horas.

Ativação ácida das cinzas da casca de arroz

A ativação ácida foi realizada com solução de ácido clorídrico e conduzida nas condições de temperatura de 100 °C, tempo de contato de 2 horas sob agitação, concentração do ácido de 1M e razão de cinzas da casca de arroz/volume da solução de 25g/500mL. O material foi seco por 12 horas a temperatura de 60°C.

Síntese da peneira SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando o método hidrotérmico proposto por Zhao e colaboradores (1) partindo do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$), ácido clorídrico 37%, água destilada, cinzas de casca de arroz como fonte de sílica. Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 Cinzas da Casca de Arroz: 0.017P123:5.7HCl:193H₂O. Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, foram adicionadas as cinzas da casca de arroz. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 1) para obter um gel homogêneo; o material foi transferido para uma autoclave e acondicionado em estufa por 48 horas, previamente aquecida a 100°C (1,12). O material obtido foi calcinado, em uma mufla, da temperatura ambiente até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas.

Preparação do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15

O catalisador a base de Ferro foi preparado em base molar 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂. A forma de dispersão dos metais na peneira molecular SBA-15 foi precedida por impregnação úmida, utilizando soluções dos seus respectivos sais. Inicialmente, 127,32g de nitrato de ferro nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água destilada. 26,5g de SBA-15 foram adicionados à solução de ferro, sob agitação a temperatura ambiente. Foram preparadas duas soluções, uma contendo 3,8g de nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e outra contendo 5,67g de bicarbonato de potássio (KHCO_3). Foram adicionadas as soluções de nitrato de cobre e de bicarbonato de potássio à mistura contendo SBA-15 e nitrato de ferro. Após 30 minutos de mistura sob agitação, o material obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa, a 100°C por um período de 24 horas. O processo de calcinação foi conduzido em atmosfera de fluxo de nitrogênio segundo um procedimento em dois estágios: Inicialmente a amostra foi submetida, a partir da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 100°C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos; Em seguida, a amostra foi submetida a uma nova taxa de aquecimento de 10°C por minuto, até atingir 300°C, permanecendo nessa temperatura durante 5h, com permuta do gás nitrogênio a ar sintético nesse último intervalo de tempo. Com este procedimento de calcinação os íons nitratos foram decompostos, convertendo os sais dos metais em óxidos.

Adsorção de Nitrogênio (Método de BET)

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C da SBA-15 utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. Para isso 100 mg da amostra foi previamente tratada nas seguintes condições: Fase de vacuo: Taxa de aquecimento: 10°C/min, Temperatura: 90°C, Vácuo setpoint: 10 micronHg, Tempo de vácuo: 60 min. Fase de aquecimento: Taxa de aquecimento: 10°C/min e Temperatura de 350°C.

Difração de Raios X (DRX)

As amostras da SBA-15 e do catalisador foram analisados utilizando 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 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de $0,5^\circ$ a 10° e 10 a 80° .

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentado o difratograma ~~de raios-x~~ da peneira mesoporosa sintetizada (a), e calcinada (b), apresentando a estrutura hexagonal ordenada característica da SBA-15, semelhante aos padrões observados na literatura (1,12). O pico principal de difração, cujo índice de Miller é (100), referente aos planos cristalinos, característico desse tipo de material, pode ser observado.

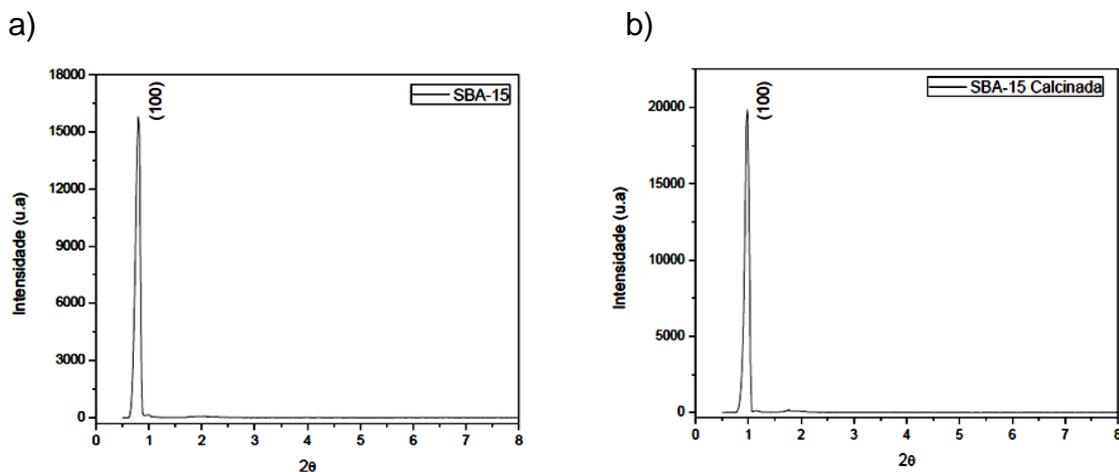


Figura 1. Difratogramas da peneira molecular SBA-15: a) Sintetizada e b) Calcinada.

Devido a retirada do direcionador Pluronic P123, ocorreu uma reorganização das ligações presentes na estrutura (formação de novas ligações siloxanas (Si-O-Si) e condensação das ligações silanois ($\equiv\text{Si-OH}$), convergindo a um aumento no ordenamento do sistema poroso, observado pelo aumento da intensidade do pico característico, ocorrendo uma contração do parâmetro de rede hexagonal (12).

Na Tabela 1 estão apresentados os valores do parâmetro mesoporoso a_0 e dos ângulos 2θ , com suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) para as amostras SBA- 15.

Tabela 1. Valores dos ângulos 2θ , suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0) da amostra de SBA-15 e do catalisador.

Amostra	2θ	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	a_0 (nm)
SBA-15 (sintetizada)	0,84	1 0 0	104,93	12,1
SBA-15 (calcificada)	0,94	1 0 0	93.980	10,8

Na Figura 2 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ referentes às amostras de SBA-15 calcificada.

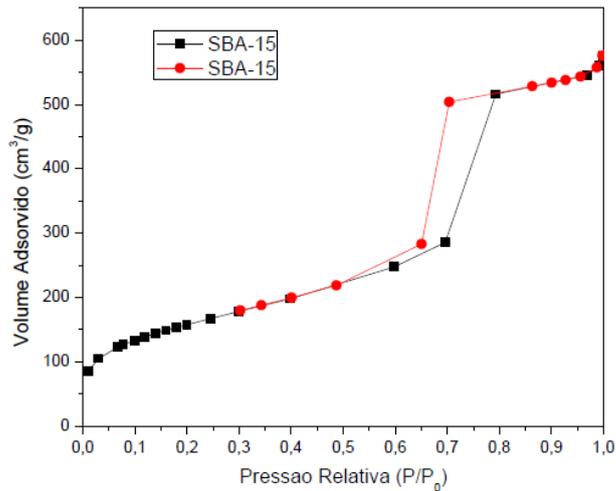


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ da amostra de SBA-15 calcificada.

Verificou-se por meio das análises de adsorção-dessorção de N_2 isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, constituída por dois ramos verticais durante um intervalo de 0,6 a 0,8 (P/P_0) no eixo das abscissas. Esse comportamento é característico de materiais mesoporosos do qual a SBA-15 faz parte.

O difratograma do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 está apresentado na Figura 3.

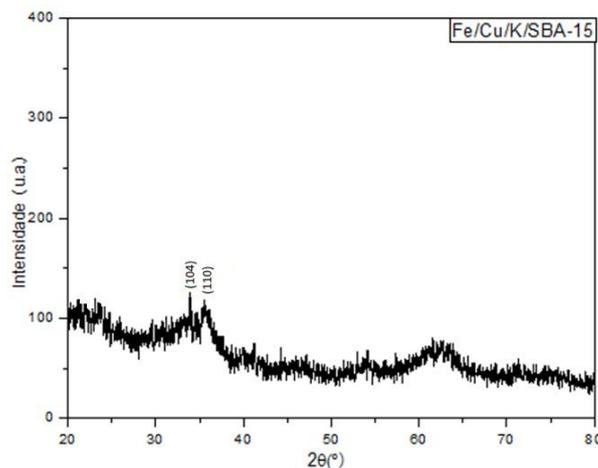


Figura 3. Difratograma do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

Pela análise do difratograma, o ferro deve estar bem disperso na estrutura da SBA-15, o que favorece a estabilidade térmica do catalisador (13). Os picos de Ferro ou Fe_2O_3 (na forma de hematita ou maghemita) não foram detectados, o que indica que as nanopartículas do metal ou do óxido estão bem dispersas no suporte. Tal fato evidencia o baixo grau de cristalinidade do catalisador e os pequenos tamanhos de partículas do metal na estrutura, caracterizando-se como um material com nanopartículas de ferro disperso e semicristalino.

Os resultados de composição química estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química das amostras de SBA-15 e do catalisador.

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuO(%)	K ₂ O (%)	Outros
SBA-15 (sintetizada)	99,3	-	-	-	0,7
SBA-15 (calcinada)	99,5	-	-	-	0,5
Fe/Cu/K/SBA-15	41,0	51,3	2,7	4,7	0,3

Verificou-se que as amostras de SBA-15 apresentaram alto teor de sílica (SiO₂), previstos para esse tipo de material. Para o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15, os teores de óxido de ferro, óxido de cobre e óxido de potássio foram 51,3%, 2,7% e 4,7%, respectivamente. Na forma de metal, os valores obtidos de 35,87%, 2,16% e 3,9% de ferro, cobre e potássio, respectivamente, indiciam convergência com os valores pré-definidos para base molar de 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂, indicando a eficiência do processo de dispersão física dos metais na estrutura mesoporosa da SBA-15

CONCLUSÕES

Neste trabalho, cinzas da casca de arroz amorfa foram utilizadas com fonte de sílica para síntese da peneira molecular SBA-15. Os resultados obtidos mostraram que foi possível sintetizar a peneira molecular SBA-15 utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica, e que suas características se aproximam (ou se assemelham) da peneira molecular SBA-15 utilizando fontes convencionais na sua preparação.

Pela análise de composição química, o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 apresentou teores de metal na forma de óxidos bem próximos dos valores pré-definidos.

A dispersão do ferro na estrutura da peneira molecular foi bem sucedida, analisada pelo difratograma de Raios X do catalisador em questão, apresentando semicristalinidade e nanopartículas de metais. A ausência dos picos característicos da hematita e da maghemita, mesmo com a presença do ferro na estrutura do catalisador comprovada pela análise química por espectro de raios X por energia dispersiva, caracterizam a boa dispersão do metal na estrutura da SBA-15.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKEY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, V.120, p.6024-6036, 1998.
2. REAL, C; ALCALA, M.; CRIADO, J. Preparation of Silica from Rice Husks. *J. Am. Ceram. Soc.* V.79, p.2012-2016, 1996.
3. CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 3159–3168, 2003.
4. GONCALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. *Quim. Nova*. V.31, p.518-524, 2008.
5. PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais Magnéticos Baseados em Diferentes Zeólitas para Remoção de Metais em Água. *Quim. Nova*, V.28, p.751-757, 2005.
6. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Suportadas em Matriz Carbonácea: Remoção do Corante Orgânico Azul de Metileno em Água. *Quim. Nova*, V.32, No. 7, p.1723-1726, 2009.
7. MA, W.P.; KUGLER, E.L.; DADYBURJOR, D.B. Potassium Effects on Activated-Carbon-Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Energy & Fuels*, V.21, p.1832-1842, 2007.
8. ZHANG, A.; NAKAMURA, I.; FUJIMOTO, K. A new phenomenon and probe reaction on hydrogen spillover. *Studies in Surface Science and Catalysis*, V.112, P.391-400, 1997.
9. LOANNIDES, T; VERYKIOS, X. Influence of the Carrier on the Interaction of H₂ and CO with Supported Rh. *J. Catal.* V.140, p.353-359, 1993.
10. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. *Quim. Nova*, V.36, p.123-130, 2013.
11. RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G; FENANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors *J. Nat. Gas Chem.*, V.21, p. 722-728, 2012.
12. YU, J; SHI, J. L.; WANG, L. Z.; RUAN, M. L.; YAN D. S. Room temperature synthesis of mesoporous aluminosilicate materials *Ceram. Int.*, V.26, p.359-362, 2000.

13. WANG, X.Q; GE, H.L; JIN, H.X; CUI, Y.J. Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.86, p.335–340, 2005.