

ESTUDO DE CATALISADORES $\text{Co}/\text{SBA-15}$ PREPARADOS COM CINZAS DA CASCA DE ARROZ

J. J. Rodrigues; R. S. Eduardo; M. G. F. Rodrigues.

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de
Novos Materiais (LABNOV) Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, Campina Grande-PB,
Brasil, CEP: 58109-970 Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114. e-mail:

jocielys@yahoo.com.br

RESUMO

O uso do tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica na síntese da SBA-15 onera o custo de preparação deste material, que serve de suporte para catalisadores a base de cobalto. Sob este aspecto é interessante testar novas fontes de sílica, tais como a cinza da casca de arroz que é encontrada no Brasil com muita facilidade. Assim, o objetivo deste trabalho consiste em preparar catalisadores a base de cobalto, utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica. O material obtido foi calcinado e caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção física de N_2 . Através das caracterizações confirmou-se a obtenção do material. A impregnação do cobalto não afetou a estrutura da peneira molecular SBA-15, mas diminuiu a área superficial específica, devido ao bloqueio parcial dos poros pelos óxidos de cobalto.

Palavras-chave: SBA-15; cobalto; casca de arroz; catalisadores.

INTRODUÇÃO

As peneiras moleculares têm sido bastante utilizadas como catalisadores, adsorventes, entre outras aplicações (1-2). SBA-15 é uma nova classe de silicato mesoporoso que foi sintetizado inicialmente por Stucky et al. (2). Este material mesoporoso com estrutura hexagonal altamente ordenada possui uma rede

hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial (3). Além disto, a SBA-15 possui a parede dos poros relativamente mais espessa que aquelas das peneiras moleculares mesoporosas sintetizadas em meio básico (MCM-41 e MCM-48), resultando em uma maior estabilidade hidrotérmica (3).

A SBA-15 é normalmente sintetizada em meio fortemente ácido, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica tradicional e o copolímero tribloco Pluronic (P123–Aldrich) como direcionador. A fonte de sílica pode ser selecionada através de critérios como disponibilidade, reatividade química e custo. A utilização do (TEOS) como fonte de sílica na síntese deste material onera o custo de preparação. Sob este aspecto é interessante testar novas fontes de sílica, tais como a cinza da casca de arroz (2-4), que apresenta em sua composição elevado teor de sílica e é encontrada no Brasil com muita facilidade além de ser uma matéria-prima barata e alternativa.

Segundo a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) e a USDA (United States Department of Agriculture), a produção mundial de arroz em 2011 alcançou 721 milhões de toneladas de arroz em casca. Levando em consideração que cerca de 20% dessa produção constitui a casca, é obtido um total de 144 milhões de toneladas de casca de arroz por ano. O Brasil, considerado um dos dez maiores produtores de arroz do mundo, produziu em 2011, cerca de 11,6 milhões de toneladas de arroz em casca (IBGE, 2011). A casca de arroz, como não possui nenhuma destinação específica, pode ser aplicada para diversos fins.

As peneiras moleculares do tipo SBA-15 podem ser obtidas sob condições hidrotérmicas, de meios reacionais que contenham os elementos necessários à edificação da estrutura desejada, que são fontes de SiO_2 . Neste caso, a cinza de casca de arroz, pode ser utilizada como fonte de sílica na preparação desses materiais.

Nos últimos anos, as pesquisas com catalisadores de Cobalto suportados, se concentram no estudo da melhoria no desempenho quando utilizados suportes de sílica mesoporosa (4-6). A principal função do suporte é manter uma alta área superficial para o componente ativo, são também responsáveis pelas reações principais e protegem o catalisador contra envenenamento por coque (7). Dessa forma, a peneira molecular mesoporosa SBA15, apresenta um sistema de poros acessível com elevada área superficial (500 - 1500 m^2/g), além de apresentar

elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, isso facilita a dispersão do cobalto e favorece a atividade dos catalisadores.

É neste contexto que o objetivo deste trabalho consiste em preparar catalisadores a base de cobalto, utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica.

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 da casca de arroz foi realizada com ácido clorídrico e as condições de ativação utilizadas foram: temperatura de 100 °C, tempo de contato de 2 horas, 1 M concentração do ácido e uma razão mássica de casca de arroz/volume da solução 25g/500 mL. Inicialmente, a solução aquosa foi preparada com HCl (1 M), a qual foi adicionada a amostra. O material foi seco por 12 horas a temperatura de 60°C (8).

Síntese da peneira molecular SBA-15

Para a síntese da peneira molecular SBA-15 foram utilizados os seguintes reagentes: Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) como direcionador, ácido clorídrico 37%, água destilada, cinzas da casca de arroz como fonte de sílica, baseado no método hidrotérmico proposto por Zhao *et al.*(3). Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1,0 FONTE DE SÍLICA: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O. A síntese foi realizada da seguinte forma: dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 1) para obter um gel homogêneo.

Preparação do catalisador Co/SBA-15

O catalisador a base de Cobalto foi preparado pelo processo de impregnação úmida utilizando solução de 0,1 M de $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (Vetec®). Para tal finalidade, 5,0g do suporte foi posto em contato com um volume necessário da solução de $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ com teor de metal empregado (5 %), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. O material obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa, a 100 °C por um período de 24 h. Após este período o material foi submetido ao processo de calcinação, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat}.min, temperatura ambiente até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 1 h. A seguir, este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida a 2 °C/min de 200 até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 h.

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram realizados utilizando-se radiação de $K\alpha$ de Cu, com tensão acelerada 40 KV e corrente de 40 mA, com varredura de 0,5° a 8° para 2θ , com velocidade de varredura de 2°/min, realizados em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu. Para a amostra contendo óxido, o DRX foi realizado numa faixa angular de 35 a 75°.

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

A composição química das amostras foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

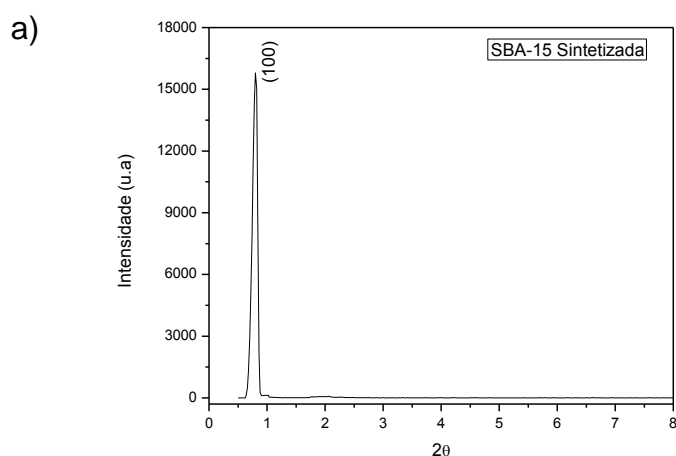
Adsorção de Nitrogênio (Método de BET):

As características texturais das amostras de SBA-15 e do catalisador foram avaliadas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas através do equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Para isso 100 mg de cada amostra foi previamente tratada nas seguintes condições: Taxa de aquecimento: 10°C/min, Temperatura: 90°C, Vácuo *setpoint*: 10 μmHg , Tempo de vácuo: 60 min. Fase de aquecimento: Taxa de aquecimento: 10°C/min e Temperatura de 350°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X das amostras (SBA-15 sintetizada e calcinada) são apresentados nas Figuras 1a e 1b respectivamente. Através da análise dos difratogramas, é possível verificar que a estrutura hexagonal ordenada da peneira molecular mesoporosa SBA-15 está de acordo com a literatura (1-3). Verifica-se a presença do pico principal de difração, característico desse material, referente ao plano cristalino, cujos índices de Miller são (1 0 0). Isto mostra que ao dissolver o direcionador Pluronic P123 em água e ácido clorídrico sob agitação e aquecimento (35°C) são formadas as interações copolímero/solvente. Após a adição da fonte de sílica originam-se interações sílica/solvente para em seguida formar as interações sílica/copolímero. O gel obtido quando submetido ao processo de envelhecimento por 24 h sob agitação, pode resultar dependendo das condições da solução (temperatura, pH) em uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e assim, o gel pode ser submetido a um tratamento hidrotérmico, para que aumente a espessura da parede de sílica, formando a peneira molecular SBA-15 como verificado pela Figuras 1a (SBA-15 sintetizada) e 1b (SBA-15 calcinada) (9-11).

A Figura 1b exibe o difratograma de raios X da SBA-15 calcinada, verifica-se a presença do pico principal de difração formado aproximadamente em 2θ 0,94° indicando que não houve mudanças significativas na estrutura mesoporosa da SBA-15 após o processo de calcinação da amostra.



b)

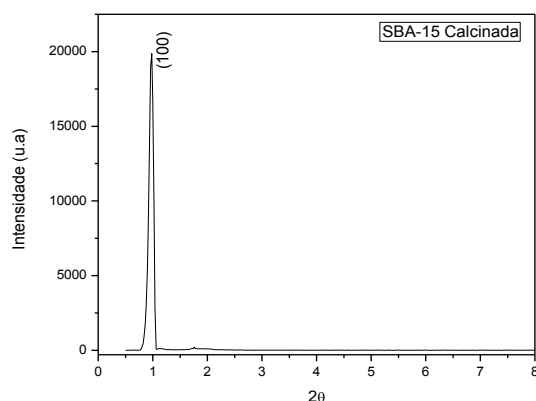


Figura 1. Difratomogramas de Raios X da peneira molecular SBA-15: a) Sintetizada e b) Calcinada.

Na Figura 2 está apresentado, o difratograma do Catalisador Co/SBA-15. Verifica-se que o nitrato de cobalto se decompõe pela calcinação sob fluxo de ar sintético demonstrado na literatura (12). Em temperaturas superiores a 200°C, o nitrato de cobalto se decompõe liberando NO_x e os cátions Co^{2+} são convertidos em Co_3O_4 . Levando em consideração que sal do cobalto utilizado neste trabalho foi o mesmo, espera-se um resultado similar. O catalisador preparado a partir do precursor nitrato de cobalto apresentou as reflexões características do óxido Co_3O_4 (11). Baseado no JCPDS foi identificado à presença de picos indicando a formação de espécies de óxidos Co_3O_4 ($2\theta = 31,3^\circ; 36,9^\circ; 45,1^\circ; 59,4^\circ$ e $65,4^\circ$).

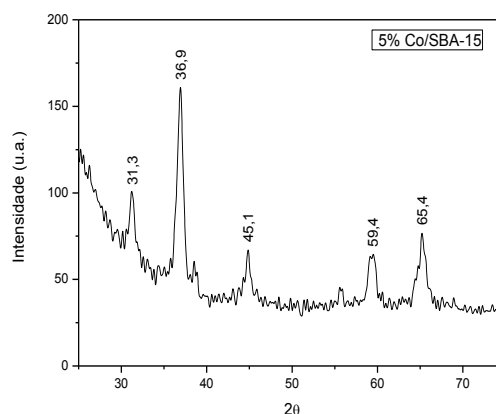


Figura 2. Difratomogramas de Raios X do catalisador após o processo de impregnação e calcinação.

Os valores do parâmetro mesoporoso a_0 e dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) para as amostras SBA-15 estão exibidos na Tabela 1. Após a análise desses valores, verifica-se uma contração após a calcinação do suporte (Figura 1b), isto está relacionado com a reorganização dos íons Si-O- e a condensação do grupo silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) devido à remoção do agente direcionador Pluronic P123. O direcionador Pluronic P123 tem a função de manter a estrutura do material, após a sua remoção ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, levando o sistema a se contrair fisicamente. Com a remoção do direcionador os grupos Si-O- se reorganizam formando novas ligações entre siloxanas, como também, os grupos Si-OH se condensam de modo a restabelecer o equilíbrio. Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, e conseqüentemente um aumento da intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores (3,12).

Com relação ao catalisador, observou-se aumento nos valores de d_{100} e a_0 , quando comparados com a peneira molecular SBA-15 calcinada (suporte), isto pode indicar uma possível difusão do óxido metálico sobre a superfície do suporte. De acordo com Selvaraj e Lee (13) o aumento observado em d_{100} e a_0 pode estar relacionado com o fato do comprimento das ligações Co-O- com a superfície do suporte, serem maiores que a ligação Si-O-. Este comportamento depende da forma como o catalisador foi preparado, bem como do número de coordenação do metal com os grupos OH e do comprimento e ângulo entre a ligação do íon metálico com a superfície da sílica.

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

Amostras	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	a_0 (nm)
SBA-15 (sintetizada)	0,84	104,93	12,1
SBA-15 (calcinada)	0,94	93,980	10,8
Co/SBA-15	0,85	102,80	11,9

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise química das amostras de SBA-15 e do catalisador Co/SBA-15.

Tabela 2. Composição química da amostra de SBA-15 e do catalisador.

Amostras	SiO ₂ (%)	Co (%)	Outros (%)
SBA-15 (sintetizada)	99,3	-	0,7
SBA-15 (calcinação)	99,5	-	0,5
Co/SBA-15	92,3	4,9	0,7

Após a análise dos resultados da Tabela 2 verifica-se o teor de cobalto na forma de elemento, é bem próximo ao valor pretendido (5%), evidenciando a eficiência do processos de impregnação realizado.

As propriedades texturais obtidas por adsorção de N₂ da peneira molecular SBA-15 e do catalisador são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades texturais da amostra de SBA-15 e do catalisador.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	VP _{total} (cm ³ /g)	e (nm)
SBA-15	763	0,98	8
Co/SBA-15	471	0,75	-

Verifica-se que a área específica e volume total de poros da peneira molecular SBA-15 calcinada (763 m²/g e 0,98 cm³/g, respectivamente) são característicos de materiais mesoporosos sintetizados em condições similares (10). Através da combinação das técnicas (DRX e BET) pode-se calcular a espessura da parede (11). Através da análise das propriedades texturais dos catalisadores, verifica-se que a área e o volume total apresentaram uma diminuição significativa após a impregnação do metal e calcinação. Isto pode ter ocorrido pelo bloqueio dos poros da peneira molecular SBA-15 pela aglomeração dos óxidos (11, 14).

Nas Figuras 3 e 4 estão exibidas as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referentes às amostras SBA-15 e do catalisador Co/SBA-15.

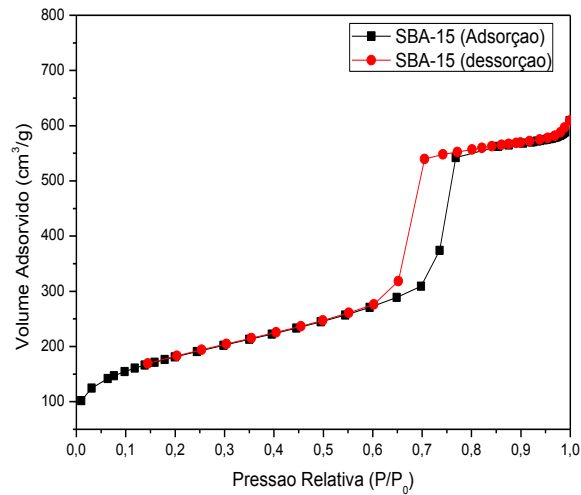


Figura 3. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C da peneira molecular SBA-15 calcinada.

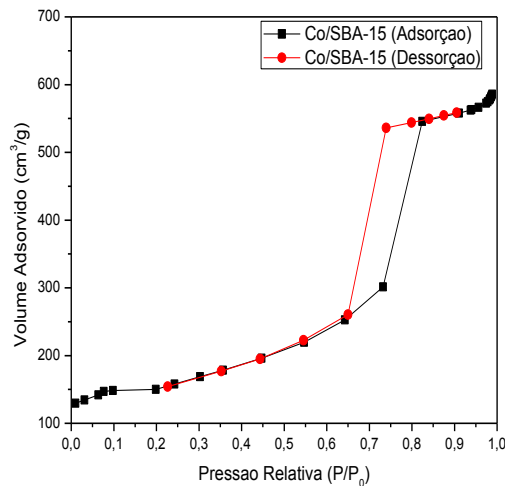


Figura 4. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C do catalisador Co/SBA-15 calcinado.

De acordo com a IUPAC, As isotermas apresentadas são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Verifica-se ainda o fenômeno de histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida) (7,11). Observa-se também que a isoterma de adsorção para a peneira molecular SBA-15 apresentou uma inflexão a uma pressão relativa no intervalo entre

0,6 - 0,8 (Figura 3) indicativo de um material SBA-15 de boa qualidade com mesoporos uniformes.

CONCLUSÕES

Os padrões de difração de raios X apresentaram picos característicos da estrutura da peneira molecular SBA-15, evidenciando que após a impregnação com óxido de cobalto e calcinação a estrutura da SBA-15 foi preservada. As análises de adsorção física de N₂ indicaram a obtenção de um material mesoporoso com elevada área superficial. Porém, houve diminuição na área superficial específica, devido ao bloqueio parcial dos poros pelos óxidos de cobalto. A análise de EDX indicou que os teores de metais impregnados ficaram bem próximos do valor esperado. Dessa forma, é possível sintetizar a peneira molecular SBA-15 empregando cinzas da casca de arroz como fonte de sílica e utilizar este material como suporte para catalisadores a base de cobalto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelas bolsas concedidas e ao apoio financeiro da PETROBRAS.

REFERÊNCIAS

1. RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, 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.
2. DEY, K. P.; GHOSH, S.; MNASKAR, K. M. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source, *Materials Letters*, v.87, p. 87–89, 2012.
3. ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCHY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered

- hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* v.120, p. 6024-6036, 1998.
4. TAVASOLI, A.; SADAGIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI, A.A.; ROHANI, A.A.; NAKHAEIPOUR, A. Cobalt supported on carbon nanotubes – A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 491-498, 2008.
 5. LI, H.; LI, J.; NI, H.; SONG, D. *Studies on cobalt catalyst supported on silica.* *Catalysis Letters*. v. 110, p. 71-76, 2006.
 6. SUN, B.; QIAO, M.; FAN, K.; ULRICH, J.; TAO, F. Fischer-Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts. *Chen Cat. Chem.* v.3, p.542- 550, 2011.
 7. MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis*, v.220, p.486-499, 2003.
 8. LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação da peneira molecular MCM-41 usando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica. In: *IX Encontro Norte Nordeste Centro Oeste de Catálise*, Maceió, 2012.
 9. GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L.C.; PACHECO, J.G. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis, *Catal Today*, v. 148, p. 140-47, 2009.
 10. CAI, Q.; LI, J. Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis *Catal Commun*, v. 9, p. 2003-2006, 2008.
 11. RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A.* v.468, p.32-37, 2013.
 12. SILVA, R.B.; LIMA, J. R. O.; MOURA, E. M.; LIMA, A.F.; SANTOS, L.S.S. In: *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 2001.
 13. SELVARAJ, M.; LEE, T. G. A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 85, p. 39-51, 2005.
 14. GIRARDON, J. S.; LERMONTOV, A.S.; GENGEMBRE, L.; CHERNAVSKII, P.A.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; KHODAKOV, A.Y., Effect of Cobalt

Precursor and Pretreatment Conditions on the Structure and Catalytic Performance of Cobalt Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts, *J. Catal.* v. 230, p.339–352, 2005.

STUDY Co/SBA-15 CATALYSTS PREPARED WITH ASH BARK OF RICE

The use of tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source in the synthesis of SBA-15 charges the cost of preparing this material, which serves as a support for catalysts based on cobalt. In this regard it is interesting to test new sources of silica, such as rice husk ash that is found in Brazil with much ease. The objective of this work is to prepare catalysts based on cobalt, using rice husk ash as silica source. The material obtained was calcined and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Chemical Analysis by X-Ray Spectrometer Energy Dispersive (EDX) and N₂ physical adsorption. Through characterization confirmed to obtain the material. The impregnation of the cobalt did not affect the structure of SBA-15 molecular sieve, but decreased specific surface area due to the partial blockage of the pores by the oxides of cobalt. Keywords: Chocolate B Clay, thermal activation, adsorption, lead, removal percentage.

Keywords: SBA-15, cobalt, rice husk; catalysts.