**Produção de Zeólitas sem direcionador a partir da sílica extraída das cinzas de casca de arroz.**

**Shayla Santos Lopes1, Mirian Dosolina Fusinato2\*, Taliana Tronco1, Pedro José Sanches Filho1, Diego Gil de los antos1, Daniel Assumpção Bertuol3, Camila Ottonelli Calgaro1.**

*\*Autor correspondente: mirfusinato@gmail.com*

*1Laboratório de Combustíveis (LaCom), Curso Técnico em Química – Instituto Federal de Educação Sul-Rio-Grandense (IFSul) – Praça 20 de Setembro, 455, 96015-360, Pelotas, RS, Brasil 2Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM – Universidade Federal de Pelotas – Rua Gomes Carneiro, 01, 96010-610, Pelotas, RS, Brasil.
3Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria – Av. Roraima, 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.*

Resumo/Abstract

RESUMO: As zeóliltas são aluminosilicatos que tem uma ampla aplicação como catalisadores e adsorventes. Um dos principais desafios da síntese de zeólitas é o custo dos reagentes necessários para a sua preparação. Em busca por fontes alternativas de sílica para a síntese de zeólitas, a cinza da casca do arroz é um rejeito com grande potencial, onde na sua composição pode apresentar até 91% de sílica amorfa. Neste contexto, esse estudo visou a obtenção da zeólita do tipo ZSM-5 sem direcionador, utilizando cinzas da casca do arroz residuais da indústria. As cinzas foram caracterizadas por FRX. A sílica foi extraída com ultrassom das cinzas de casca de arroz e foi caracterizada por FRX e DRX. A zeólita foi sintetizada através do método hidrotérmico e caracterizada por FRX, DRX e BET. Os resultados obtidos por FRX mostraram que as cinzas apresentam cerca de 90% de SiO2. A sílica extraída foi amorfa. A zeólita sintetizada sem direcionador apresentou estrutura cristalina de zeólitas do tipo ZSM-5 e possivelmente de Mordenita, com uma área superficial BET de 383 m²/g.

*Palavras-chave: Cinza da casca do arroz, ZSM-5, SiO2, Mordenita.*

ABSTRACT – Zeolites are aluminosilicates that have a wide application as catalysts and adsorbents. One of the main challenges of zeolite synthesis is the cost of the reagents required for their preparation. In search for alternative sources of silica for the synthesis of zeolites, rice husk ash is a waste product with great potential, which in its composition can present up to 91% of amorphous silica. In this context, this study aimed to obtain the zeolite type ZSM-5 without director, using rice husk ash residuals from the industry. The ashes were characterized by FRX. The silica was extracted with ultrasound from the rice husk ashes and was characterized by FRX and DRX. Zeolite was synthesized by hydrothermal method and characterized by FRX, DRX and BET. The results obtained by FRX showed that the ash has about 90% SiO2. The extracted silica was amorphous. The zeolite synthesized without director showed crystal structure of ZSM-5 and Mordenite type zeolites, with a BET surface area of 383 m²/g.

*Keywords: Rice husk ash, zeolites, ZSM-5, SiO2, Mordenite.*

## Introdução

A produção de arroz é uma indústria que desempenha um papel importante na economia mundial, uma vez que o arroz é o alimento básico mais comum consumido em todo o mundo (1). De acordo com a Organização da Agricultura e Alimentos (FAO) a produção global de arroz vem aumentando e atingiu cerca de 721,4 milhões de toneladas em 2012 (1) e 759,6 milhões de toneladas em 2018 (2). Contudo, a grande produção de arroz na região sul do Brasil, gera também uma grande quantidade de cascas de arroz, uma vez que cerca de 23% do peso total do arroz corresponde a casca (3). O principal destino da casca de arroz é a queima em caldeiras, o que produz cinzas, deste modo é necessário encontrar formas sustentáveis e vantajosas de utilizar as cinzas de casca de arroz.

As cinzas da casca de arroz são compostas principalmente por sílica amorfa (entre 87-97% em massa) (4), o restante são óxidos metálicos (2). Sílica com elevada pureza (até 99,98%) pode ser obtida a partir de cinzas de casca de arroz (4). A sílica amorfa obtida a partir das cinzas de casca de arroz é um ótimo precursor para as sínteses químicas envolvendo silicatos (4). Portanto, as cascas de arroz são uma fonte de sílica altamente ativa para a síntese de diferentes tipos de zeólitas, como as zeólitas Y, zeólitas beta, zeólita ZSM-5, zeólita Mordenita e zeólitas NaA (5), juntamente com alguma fonte externa de alumínio (6). Zeólitas são sólidos cristalinos microporosos compostos por unidades tetraédricas TO4 (T=Si,Al) coordenadas por átomos de oxigênio. Esses aluminosilicatos são uma classe de materiais versáteis devido a distribuição espacial das unidades tetraédricas, que geram poros com várias cavidades e canais com dimensões de até 2 nm (2). As zeólitas em escala nanométrica (< 1000 nm) tem despertado interesse devido às suas propriedades únicas de pequeno tamanho de cristalito, área superficial grande e a capacidade de atuar na difusão intra-cristalina para os sítios ativos (5). Além disso a sua estrutura permite a modificação/adaptação de propriedades físico-químicas possibilitando a aplicação das zeólitas em diferentes áreas, como catálise, separação de gases e purificação, troca de cátions, remediação ambiental, indústria de alimentos, cosméticos, medicamentos, magnetismo e microeletrônica e no desenvolvimento de processos verdes (2). Existem 248 estruturas de zeólitas (2). Dentre as diversas estruturas de zeólitas destaca-se a ZSM-5 também conhecida com pentasil, que se caracteriza pela alta % de silício, apresentando acidez moderada e alta estabilidade, sendo um eficiente catalisador para a produção seletiva de olefinas leves em processos de craqueamento (7). Outra zeólita muito utilizada na indústria petroquímica como catalisador heterogêneo, em processo com alquilação, isomerização, desparafinação, carbonilação seletiva de éter dimetílico a acetato de metila e síntese de olefinas leves é a Mordenita (8), também faz parte da família pentasil, sua estrutura microporosa consiste em dois canais de poros com uma dimensão unidimensional canal composto por 12–MR (0,67 0,70 nm) e dois estreitos 8–MR (0,26 0,57 nm e 0,34 0,48 nm), estes sistemas de canais proporcionam alta área superficial e grande volume de poros (9), apresenta alta estabilidade hidrotérmica e alta acidez em função da relação Si/Al (10).

Um dos principais desafios da síntese de zeólitas é o custo dos reagentes necessários para a sua preparação. As fontes de sílica empregadas requerem várias etapas de extração e purificação. É reportado que o uso de fontes de sílica convencionais pode representar 40% do custo total da síntese de zeólitas empregadas industrialmente. O uso de fontes de sílica de baixo custo e ecológicas, como é o caso da sílica de casca de arroz, pode ser vantajoso (2). A sílica extraída da casca de arroz é uma alternativa eficiente às fontes puramente químicas, porque é barata e altamente reativa (7,11).

Diante desse contexto, apresenta-se como uma alternativa para a Indústria, que gera energia através da combustão das cascas de arroz e produz cinzas, a transformação dessas cinzas em zeólitas.

**Figura - Fluxograma de síntese da zeólita.**

## Experimental

*Caracterização das cinzas de cascas de arroz.*

As cinzas de casca de arroz (CCA), utilizadas como fonte de sílica nesse estudo, foram cedidas por uma indústria da região Sul do Brasil. As cinzas foram cominuídas e a sua composição foi avaliada por Fluorescência de Raios-X (FRX), com o equipamento Epsilon 1 (Panalytical), utilizando a curva de calibração semi-quantitativa.

*Extração da sílica pelo método do ultrassom.*

Foram coletados cerca de 20 kg de cinzas resultantes da queima de casca de arroz em caldeira. Após a coleta, as cinzas volantes foram secas na estufa, a uma temperatura de 100ºC durante 1 hora. O método adotado para extrair a sílica da CCA, foi o método do ultrassom baseado no estudo precursor de FUSINATO et al. (12). Para executar a extração foram pesados 100 g de CCA, essa massa foi dividida igualmente em 5 Erlenmeyers de 500 mL, em cada Erlenmeyer adicionou-se 400 ml de Hidróxido de Sódio 2,2M. Logo após as amostras foram colocadas em um banho ultrassônico (Unique, modelo: USC-4800A) a uma temperatura de 60ºC durante 2 horas. Depois, as amostras foram filtradas, lavadas com 100 ml de água destilada e depositadas em um béquer com capacidade de 2000 mL. Realizado o processo de neutralização, utilizado solução de HCl 2M até pH igual a 7.

Posteriormente, a sílica extraída ficou por 18 horas em envelhecimento e então, foi feita uma lavagem com água até a eliminação do NaCl. A sílica foi filtrada e o material sólido resultante foi seco em estufa a aproximadamente 100ºC por 12 horas, em seguida a amostra foi submetida à calcinação a 650ºC por 4 horas. A sílica calcinada foi cominuída e separada granulometricamente (até<42 mesh).

*Síntese da zeólita.*

As etapas de síntese da zeólita estão descritas na Figura 1. A síntese da zeólita foi realizada com base no estudo de Deisy V. Peron (13), que se difere basicamente deste estudo, pois extraiu a sílica das cinzas volantes de carvão mineral e utilizou direcionador orgânico durante a síntese da zeólita.



**Figura 1**. Fluxograma de síntese da zeólita.

Primeiramente, é formado um gel reacional, onde foram adicionadas as soluções, na seguinte ordem: 8 mL de Sulfato de Alumínio 55 g/L, Hidróxido de Sódio 80g/L, 31,5 mL de Sulfato de Sódio 46,8 g/L e por último foram adicionados 4,00 g de Sílica extraída das CCA. A mistura reacional ficou sob agitação magnética por 15 minutos, para formar o gel reacional. Logo após esse gel, foi depositado no reator de inox com capacidade de 100 mL, esta mistura ficou em envelhecimento por 40 horas a 40ºC. Passado o tempo de envelhecimento, visando o tratamento hidrotérmico da amostra, a temperatura da estufa foi modificada para 190ºC, onde permaneceu por 50 horas. Finalizado o tempo, o reator foi retirado da estufa e esfriou até a temperatura ambiente, logo após a suspensão foi submetida a filtração a vácuo, onde a amostra foi lavada com 200 mL de água destilada. O material sólido passou por uma secagem a 100ºC por 12 horas. Após ser retirado da estufa o material sólido foi calcinado a 650ºC por 4 horas, e por fim foi pesado e armazenado.

*Caracterização da sílica e Zeólita.*

 A sílica extraída pelo método de ultrassom e a zeólita sintetizada foram caracterizadas, para determinar as fases cristalinas presentes por difração de raios-X (DRX) no equipamento Miniflex 300 (Rigaku) com radiação de cobre (CuKα → *λ* = 1.5418 A), localizado na Central Analítica CADEQ (UFSM-RS) e por FRX. A área superficial específica da zeólita foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) em equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

## Resultados e Discussão

*Caracterização das cinzas de casca de arroz.*

As cinzas de cascas de arroz resultantes da queima da casca de arroz em caldeira industrial foram submetidas à análise de fluorescência de raios-X para obter suas composições químicas. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química das cinzas.

| Componente | CCA (%) | Sílica (%) | Zeólita (%) |
| --- | --- | --- | --- |
| MgO | 2,258 | 1,132 | N.D. |
| Al2O3 | N.D. | 1,648 | 4,32 |
| SiO2 | 89,455 | 94,874 | 95,57 |
| P2O5 | 1,087 | 0,464 | N.D. |
| Cl | 0,291 | 0,702 | N.D. |
| K2O | 2,780 | 0,081 | N.D. |
| CaO | 1,034 | 0,161 | N.D. |
| TiO2 | <L.D. | <L.D. | N.D. |
| MnO | 0,258 | 0,025 | 0,07 |
| Fe2O3 | 0,085 | 0,024 | 0,03 |
| CuO | <L.D. | <L.D. | N.D. |
| ZnO | <L.D. | 0,013 | 0,02 |
| Eu2O3 | 0,028 | 0,015 | N.D. |
| PbO | N.D. | <L.D. | N.D. |
|  | 2,58 | 0,85 | L.O.I |

Resultado expresso em % massa; L. D.=limite de detecção (0,01%); N.D. = não detectado

Os dados da Tabela 1 mostram que as CCA possuem como componente majoritário o óxido de silício (89,455%). Com o resultado obtido a partir do FRX foi possível observar que cinzas oriundas da combustão da casca do arroz apresentam uma elevada quantidade de sílica, o que confirma o potencial deste material residual para ser utilizado para síntese de zeólitas.

*Caracterização da sílica extraída.*

Os dados da Tabela 1 mostram que a sílica extraída possui majoritariamente SiO2 (94,874%) e um pequeno percentual de outros compostos como a Al2O3(1,648%), que foram extraídos das CCA juntamente com a sílica.

Com base na análise de DRX da sílica extraída (Figura 2), pode-se verificar que a sílica extraída é predominantemente amorfa, pois o DRX mostra o halo de amorfismo da sílica, com um pico centralizado entre 15° e 40°.



**Figura 2**. DRX da sílica extraída da CCA.

*Caracterização Zeólita.*

Realizou-se a análise de DRX da zeólita sintetizada (Figura 3) para identificar qual foi o tipo de zeólita formada. Foi utilizado um banco de dados de DRX de materiais zeóliticos para a identificação das fases cristalinas (14). A partir da Figura 3, pode-se identificar os principais picos correspondentes a uma zeólita do tipo ZSM-5: 2θ = 7,99°, 9,14°, 23,21°, 23,65° e 24,38° (7). O pico em 2θ = 26,44° indica a possível formação também de zeólita do tipo Mordenita (14). Picos relacionados a quartzo também são identificados em 2θ = 20,6°, 26,44°, 50 ° e 55°, que podem ser relativos presença de uma fase cristalina da sílica.



**Figura 3**. DRX da zeólita sintetizada.

A área superficial BET da zeólita sintetizada foi de 383,12 m²/g, este valor está de acordo com o resultado obtido no trabalho de Xu t al. (15) que sintetizou a Mordenita e em relação a Zeólita ZMS-5 produzida com ultrassom no trabalho de Khoshbin e Karimzadeh (7), e no trabalho de Ghrib 2017 (16). Contudo, a zeólita sintetizada neste estudo apresentou maior área específica provavelmente devido ao uso de sílica extraída pelo processo de ultrassom (12), que acaba favorecendo a formação da zeólita com um menor tamanho de cristalito e maior área superficial, mesmo sem direcionador.

A partir da análise de FRX da zeólita sintetizada foi possível determinar a razão SiO2/Al2O3 de 22,12, que foi similar a obtida por Khoshbin e Karimzadeh (7) (14) entre 19,5 e 22,8 para zeólita do tipo ZSM-5.

##  Conclusões

A partir das cinzas de casca de arroz geradas em caldeira industrial foi possível extrair a sílica e sintetizar uma zeólita com propriedades texturais interessantes sem o uso de direcionador. A zeólita formada apresentou a fase cristalina do tipo ZSM-5 e possivelmente do tipo Mordenita. A área específica BET determinada para a zeólita foi de cerca de 383 m²/g. Possivelmente, o método de extração da sílica com ultrassom, conferiu características texturais ao material que contribuíram para as características da zeólita sintetizada.

## Agradecimentos

Ao Instituto Federal Sul-rio-grandense Campus Pelotas (IFSul) pela estrutura e suporte. A IRGOVEL - Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda pelo suporte financeiro e pela matéria-prima do estudo. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) (20/2551-0000441-4), que contribuiu com suporte financeiro e bolsa de iniciação científica.

## Referências

1. Kumar A, Priyadarshinee R, Roy A, Dasgupta D, Mandal T. Chemosphere. **2016**; 164:404–12.

2. Gomes JF, Sachse A, Gregório JR, Bernardo-Gusmão K, Schwanke AJ. Cryst Growth Des. **2020**;20(1):178–88.

3. Prasara-A J, Gheewala SH. J Clean Prod. **2017**;167:1020–8.

4. Tan WC, Yap SY, Matsumoto A, Othman R, Yeoh FY. Adsorption. **201**1;17(5):863–8.

5. Wong JT, Ng EP, Adam F. J Am Ceram Soc. **2012**;95(2):805–8.

6. Klunk MA, Das M, Dasgupta S, Impiombato AN, Caetano NR, Wander PR, et al. Mater Res Express. **2019**;7(1).

7. Khoshbin R, Karimzadeh R. Adv Powder Technol. **2017**;28(3):973–82.

8. Kalvachev, Y.; Todorova, T.;Popov C. Catalysts. **2021**;11(3):1–16.

9. Zhao S, Li H, Zhang W, Wang B, Yang X, Peng Y, et al. Catalysts. **2022**;12(3).

10. Tada S, Li D, Okazaki M, Kinoshita H, Nishijima M, Yamauchi N, et al. Catal Today. **2022**;411–412(June 2022):113828.

11. Ghasemi Z, Younesi H. Valorization. **2012**;3(1):61–74.

12. Fusinato M.D, da Silva Amaral M.A.F, de Irigon P.I, Calgaro C.O, de los Santos D.G, Filho P.J.S. Environmental Science Pollution Researce. **2022**;

13. Peron D V., Zholobenko VL, de Melo JHS, Capron M, Nuns N, de Souza MO, et al. Microporous Mesoporous Mater. **2019**;286(March):57–64.

14. IZA - Synthesis Commission [Internet]. [cited **2023** Apr 18]. Available from: http://www.iza-online.org/synthesis/

15. Xu X, Wang X, Liu J, Yang X, Wang Z.. Environmental Science Pollution Research. **2023**;30(10):28238–46.

16. Ghrib Y, Frini-Srasra N, Srasra E. Appl Electrochem. **2017**;53(1):64–70.