

Zeólitas sintetizadas diretamente da solução básica extraída das cinzas da casca de arroz.

Francielle Müller Lima^{1,2}, Mirian Dosolina Fuzinato¹, Ester Israel Parsso Silva¹, Laura da Rosa Leal¹, Rafael de Ávila Delucis², Camila Ottonelli Calgare^{1*}

¹Laboratório de Combustíveis (LaCom), Engenharia Química – Instituto Federal de Educação Sul-Rio-Grandense (IFSul) – Praça 20 de Setembro, 455, 96015-360, Pelotas, RS, Brasil. *Autor correspondente: camilacalgare@ifsul.edu.br

² Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – Rua Gomes Carneiro, 01, 96010-610, Pelotas, RS, Brasil.

Resumo/Abstract

As zeólitas são importantes para os processos industriais, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores e como peneiras moleculares. O elevado teor de sílica nas cinzas de casca de arroz, torna este resíduo uma fonte alternativa para a obtenção de zeólitas, uma vez que a sílica representa um custo significativo para a síntese. Nesse contexto, faz-se interessante preparar as zeólitas utilizando as cinzas da casca de arroz como fonte sílica. Foi avaliado o preparo, pelo método hidrotérmico, das zeólitas a partir de uma solução básica contendo a sílica extraída das cinzas e aplicação do banho ultrassônico, na ausência de direcionador orgânico. As zeólitas foram sintetizadas diretamente da solução básica. Avaliou-se o efeito das condições de síntese e a presença de uma semente de zeólita ZSM-5. Para o estudo foram empregadas as cinzas obtidas de um processo industrial e as fases cristalinas das zeólitas produzidas foram avaliadas por difração de raios-X. Verificou-se a formação das zeólitas analcima e cancrinita, demonstrando que as cinzas da casca de arroz, apresentam grande potencial para a produção de zeólitas, agregando valor e minimizando impacto ambiental.

Palavras-chave: Método hidrotérmico, ultrassom, solução básica, sílica, síntese.

ABSTRACT - Zeolites are important for industrial processes and can be used as adsorbents, catalysts and molecular sieves. The high silica content in rice husk ash makes it an alternative source for obtaining zeolites, since silica represents a significant cost for synthesis. In this context, it is interesting to prepare zeolites using rice husk ash as a silica source. The preparation of zeolites using the hydrothermal method was evaluated, starting with a basic solution containing the silica extracted from the ash and applying an ultrasonic bath, in the absence of an organic carrier. The zeolites were synthesized directly from the basic solution. The effect of the synthesis conditions and the presence of a ZSM-5 zeolite seed was evaluated. Ash obtained from an industrial process was used for the study and the crystalline phases of the zeolites produced were evaluated by X-ray diffraction. The formation of analcima and cancrinite zeolites was verified, demonstrating that rice husk ash has great potential for the production of zeolites, adding value and minimizing environmental impact.

Keywords: Hydrothermal method, ultrasound, basic solution, silica, synthesis.

Introdução

As zeólitas são materiais microporosos amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, incluindo catálise, adsorção e troca iônica, devido às suas propriedades únicas, como alta área superficial, estabilidade térmica e seletividade molecular (1). Dentre as diversas estruturas zeolíticas conhecidas, a zeólita analcima pode ser usada como peneira molecular no tratamento de água e efluentes, visto que a sua estrutura contém canais abertos que permitem o fluxo livre de moléculas de água e íons. Esta estrutura também pode ser utilizada em catálises heterogênea e adsorção seletiva (2).

A cancrinita é uma zeólita utilizada em aplicações tecnológicas como condutividade iônica, luminescência, e imobilização de íons e moléculas. Devido a sua estrutura

cristalina com canais e cavidades, a cancrinita pode ser utilizada para armazenamento de gases como o CO₂ e pode ser utilizada para encapsular íons de metais pesados e radionuclídeos (3).

A produção convencional de zeólitas, envolve a utilização de sílica comercial e direcionadores orgânicos de estrutura, o que pode aumentar os custos e os impactos ambientais associado à síntese desses materiais. Nesse contexto, a busca por métodos mais sustentáveis e economicamente viáveis tem ganhado destaque, sendo as cinzas da casca de arroz uma opção promissora. A casca de arroz é um resíduo agroindustrial abundante, principalmente em países produtores de arroz como o Brasil, e quando queimada, gera cinzas ricas em sílica amorfa, uma fonte ideal e de baixo custo para a síntese de zeólitas (4).

O uso dos direcionadores orgânicos pode ser substituído pela adição de uma semente, essa semente nada mais é, do que cristais de zeólita preexistentes. Além de diminuir os custos de sínteses, a utilização das sementes ajuda a controlar e acelerar o processo de cristalização, aumentando o rendimento e melhorando a uniformidade dos cristais formados (5).

Diversos parâmetros podem influenciar na cristalização das zeólitas sem a utilização de direcionadores de estrutura, como por exemplo, a relação molar dos reagentes (sílica, alumina e hidróxido), fontes de sílica e alumina, temperatura, tempo de envelhecimento, teor de água, pH e a utilização de sementes (6). Na literatura é normal encontrar trabalhos com a formação da mistura de zeólitas, a partir da cinza da casca de arroz, sem a presença de direcionadores orgânicos. Sendo possível sintetizar zeólitas multifásicas, contendo sodalita, analcima e cancrinita (7).

Este trabalho propõe avaliar as zeólitas obtidas a partir das cinzas da casca de arroz provenientes de um processo industrial, sem a utilização de direcionadores de estrutura orgânica. E, avaliar o efeito da aplicação do banho ultrassônico durante a extração da sílica e a etapa precursora do tratamento hidrotérmico da síntese da zeólita. Essa rota de síntese da zeólita representa uma estratégia de valorização de um resíduo industrial, contribuindo para a redução do impacto ambiental associados ao descarte inadequado da cinza da casca de arroz.

Experimental

Cinzas da casca de arroz

As cinzas da casca de arroz utilizadas neste estudo são provenientes do processo de combustão, em forno de caldeira com o sistema de grelha, de uma indústria localizada na cidade de Pelotas-RS. Estas cinzas foram caracterizadas em um estudo precursor (8). As cinzas da casca de arroz foram submetidas às análises de fluorescência de raios-X e, o percentual em massa de SiO_2 encontrado foi de 89,455 %, enquanto o percentual de Al_2O_3 foi menor do que 0,01%. Foram observados a presença de MgO , CaO , P_2O_5 e K_2O , com os respectivos percentuais de, 2,25%, 1,034%, 1,087% e 2,78%. Através da análise de difração de Raios- X (DRX) foi identificado a presença de sílica cristalina, na forma de cristobalita. O índice de cristalinidade determinado foi de 15% e o índice de amorfismo foi de 85% (8).

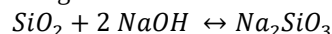
A cinza da casca de arroz foi cominuída em laboratório com auxílio de graal e pistilo, foi peneirada em uma peneira de malha de 42 mesh. Após a classificação granulométrica, a amostra foi armazenada em local seco, para ser utilizada posteriormente.

Síntese da semente

Para o preparo da semente, posteriormente utilizada, foi empregado o método hidrotérmico, na ausência de direcionadores orgânicos de estrutura. A síntese da semente foi realizada com base no estudo de Lopes et al. (2023) (9), com razão molar nominal de Si/Al de 25,5. Utilizou-se como fonte de sílica, a sílica extraída pelo método do ultrassom de acordo com Fusinato et al. (2022) (8).

Síntese das zeólitas

Inicialmente, foi realizada a etapa de extração da sílica através da utilização de uma solução básica de NaOH , com base no estudo realizado por Tran-Nguyen et al. (2021) (10). A sílica presente na cinza da casca de arroz reage com NaOH para formar o silicato de sódio, conforme a relação estequiométrica a seguir:



Considerando a proporção de 1g de sílica para 5mL de NaOH , escolhida em função do tamanho da cápsula de teflon a ser utilizada (100mL), foi possível calcular a concentração necessária da solução de NaOH 6,7M. Após, a solução foi submetida no banho ultrassônico (40kHz, Ultrasonic Cleaner, modelo: GS-DS2P240) por duas horas à 60°C, a fim de dissolver a sílica presente na cinza. Seguida da etapa de filtração, realizada à vácuo, onde a solução resultante foi utilizada para a síntese.

Posteriormente, as sínteses foram realizadas pelo método hidrotérmico, na ausência de agentes direcionadores orgânicos de estrutura, com base nos estudos realizados por Lopes et al. (2023) (9).

Adição de soluções foi realizada na ordem descrita na Figura 1. A mistura reacional ficou sob agitação em temperatura ambiente por 15 minutos, utilizou-se um agitador magnético com aquecimento (KASVI) para a formação do gel reacional. Após, as misturas reacionais foram envelhecidas por 5 horas em banho ultrassônico (40kHz, Ultrasonic Cleaner, modelo: GS-DS2P240) sob aquecimento de 40°C. Visando a etapa de cristalização, os géis reacionais envelhecidos foram dispostos em um reator de aço inox, com cápsula de teflon interna e depositados na estufa (potência de 110W, tipo A2SED, nº 0116, De Leo equipamentos para laboratório) durante 50 horas à 190°C.

Finalizando a etapa de cristalização, o reator de aço inox foi retirado da estufa e resfriado, e a suspensão foi submetida a filtração a vácuo, e foi realizada uma lavagem com água destilada. O material sólido obtido, passou por uma secagem na estufa (potência 110W, tipo A2SED, nº 0116, De Leo equipamentos para laboratório) durante 12 horas à 100°C. Após a etapa de secagem, o material foi calcinado, em um forno mufla microprocessado (potência de 1720W, modelo Q318M21, Quimis) a 650°C por 4 horas.

Avaliou-se a presença de semente na síntese, a quantidade de semente a ser utilizada foi obtida com base nos estudos realizado por Wang et al. (2021) (11) e Fusinato et al. (2023) (8). Sendo considerado o percentual de 20% em relação a quantidade de Al e Si presentes na síntese. A fim de melhorar as condições da síntese, foi realizada uma síntese considerando o rendimento real de extração de sílica das cinzas, encontrado na síntese 2, sendo possível calcular a nova massa necessária de cinza de casca de arroz. Na tabela 1, estão descritas as condições experimentais realizadas para as sínteses.

Figura 1. Fluxograma das sínteses das zeólitas.

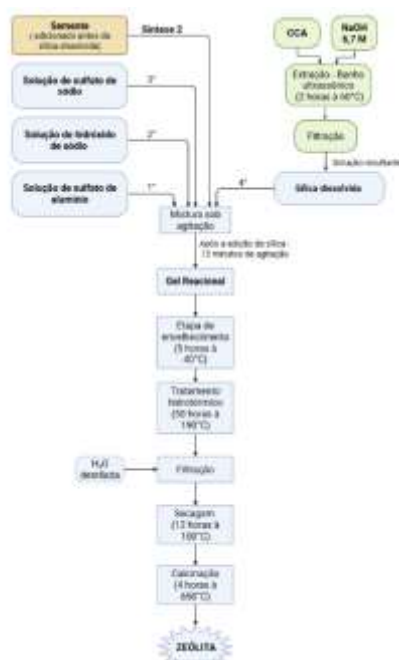


Tabela 1. Condições experimentais das sínteses diretamente da solução básica extraída das cinzas.

Ensaio	Fonte de sílica
Síntese 1	Sílica dissolvida em meio aquoso
Síntese 2	Semente + Sílica dissolvida em meio aquoso
Síntese 3	Sílica dissolvida (considerando o rendimento de extração da sílica na síntese 2) meio aquoso

Caracterização dos materiais preparados

A semente sintetizada foi analisada no laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizou-se o método da Razão de Intensidade de Referência (RIR), uma técnica semiquantitativa utilizada em análise de difração de raios X (DRX) para determinar a quantidade relativa de fases cristalinas nas zeólitas sintetizadas. As

análises foram realizadas utilizando um difratômetro de raio X (BRUKER AXSZ, Siemens), modelo D-5000 (θ - θ), equipado com tubo anódico fixo de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40kV e 30 mA no feixe primário e um monocromador de grafite curvo no feixe secundário. A amostra de pó foi analisada na faixa angular de 3 a 70° 2 θ em passo de 0,05°/ 1s utilizando divergência e fendas anti-espalhamento de 1° e 0,6 mm no detector.

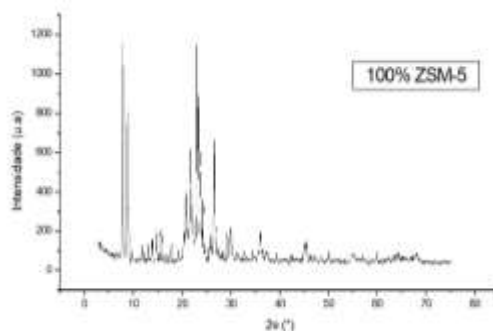
As amostras das zeólitas sintetizadas, foram caracterizadas no laboratório da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Através do método de difração de raio-X (DRX), foi utilizado o aparelho MiniFlex300 (Rigaku), com fonte de energia de 30kV e 10mA, com tamanho de passos de 0,03°, e tempo de contagem de 0,5 s por passo. Para a identificação das zeólitas formadas utilizou-se os padrões simulados encontrados no banco de dados de DRX de materiais zeolíticos da Associação Internacional de Zeólitas (12).

Resultados e Discussão

Semente de zeólita ZSM-5

De acordo com o DRX (figura 2) obtido, foi possível identificar, que a razão Si/Al de 25,5, favoreceu a formação da zeólita ZSM-5. Através do laudo emitido pelo laboratório da UFRGS pode se observar a formação de 100% da ZSM-5.

Figura 2. DRX das zeólitas sintetizadas diretamente da solução básica extraída das cinzas.

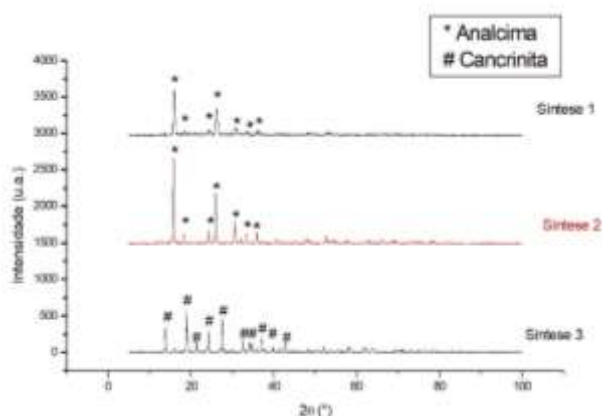


Zeólitas sintetizadas

Observou-se que sob as condições experimentais estabelecidas, a partir do DRX das sínteses 1 e 2, a sílica dissolvida formou zeólita analcima. Identificando a presença dos picos em $2\theta = 15,8^\circ, 18,2^\circ, 24,2^\circ, 26^\circ, 30,5^\circ, 33,2^\circ, 35,8^\circ$ e $47,7^\circ$. A presença da semente, na síntese 2, auxiliou na formação da zeólita analcima, aumentando a cristalinidade dessa zeólita, pois as sementes aceleram a nucleação e promovem o crescimento dos cristais, permitindo a formação da zeólita com maior eficiência. Desta forma, a utilização de sementes no processo é

considerada um parâmetro eficaz e que pode dispensar o emprego de direcionadores orgânicos, diminuindo de maneira efetiva os custos para a obtenção de zeólitas (6). Contudo a zeólita ZSM-5 não foi formada nessas duas sínteses, mesmo adicionando a semente, possivelmente isso ocorreu pela menor razão sílica/alumina presente na solução resultante da extração da sílica.

Figura 3. DRX das zeólitas sintetizadas diretamente da solução básica extraída das cinzas.



No estudo de Fusinato et al. (2022) (8) ao avaliar o rendimento de extração da sílica dessas cinzas empregando o ultrassom, mesmo considerando as análises de DRX e FRX (amorfismo e composição) no cálculo, foi obtido um rendimento em torno de apenas 31%, logo ao ter se realizado a extração para essas sínteses, possivelmente a quantidade de sílica presente em solução foi significativamente menor do que a esperada. Afim de melhorar as condições da síntese, foi realizada a síntese 3, considerando o rendimento real de extração de sílica de 24,85%, encontrado na síntese 2.

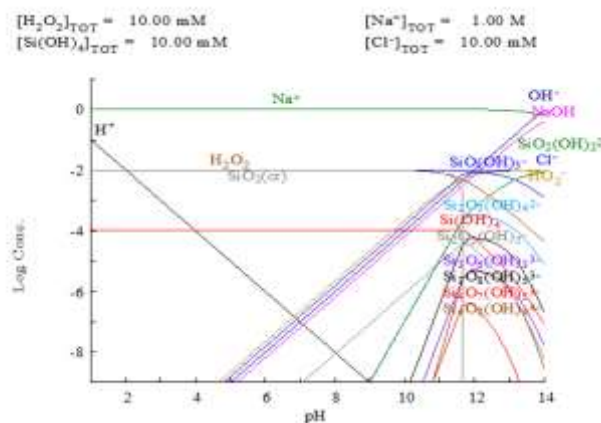
Observa-se que nestas condições, figura 3, foram identificados a formação das zeólita cancrinita. A partir do DRX da síntese 3, verificou-se a presença dos picos em $2\theta = 14^\circ, 19.4^\circ, 24.3^\circ, 27.7^\circ, 32.7^\circ, 34.3^\circ, 35^\circ, 37.2^\circ, 39.9^\circ$ e 42.9° . Esta zeólita é facilmente encontrada em sínteses com a presença da zeólita analcima, indicando que as condições das sínteses favorecem a formação das mesmas (7).

A solução básica utilizada para realizar a extração da sílica da cinza da casca de arroz, era extremamente concentrada em NaOH (6,7M), levando o pH de ambas as sínteses para a faixa de 14. Em sínteses com alcalinidade elevada, uma maior quantidade de sílica é dissolvida no gel e permanece na fase líquida (13).

Afim de compreender melhor o que ocorreu nas sínteses realizadas e identificar pH ideal para a precipitação da sílica, foi obtido um diagrama de fases, através do software de simulação (14). A partir da figura 4, foi possível observar

que a sílica precipita na forma de $\text{SiO}_2(\text{cr})$ em valores de pH menores do que 11,8, sendo a curva de precipitação representada pela cor cinza no diagrama.

Figura 4. Diagrama de fases da sílica.



Observa-se no diagrama que a sílica permaneceu em solução desde o início da formação do gel reacional, ou seja, a solução contendo a sílica que já estava em pH em torno de 14 foi adicionada junto com os demais reagentes com a síntese de zeólita para a formação do gel reacional.

Conclusões

A partir do estudo realizado foi possível preparar as zeólitas pelo método hidrotérmico, utilizando o método do ultrassom e as cinzas da casca de arroz geradas em uma caldeira industrial, dando um destino final para este resíduo. Foi possível caracterizar as amostras através do método de difração de raios -X. Realizou-se a síntese para a obtenção da semente, formando 100% da zeólita ZSM-5. E obteve-se a formação das zeólitas analcima e cancrinita empregando uma solução básica contendo a sílica extraída.

Mais estudos devem ser realizados para ajustar as condições de síntese e favorecer a formação de zeólitas, através dessas metodologias mais sustentáveis.

Agradecimentos

Agradecemos à Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat) pela chance de apresentarmos este trabalho no congresso. Agradecemos também ao Instituto Federal Sul Rio Grandense – Campus Pelotas (IFSUL) e a Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) pela ajuda técnica e infraestrutura utilizados durante a realização deste estudo. Por fim, agradecemos a toda colaboração dos colegas e orientadores que contribuíram com discussões e sugestões relevantes.

Referências

1. D. V. Peron, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
2. C. Moraes; E. Rodrigues; E. Macêdo. *Cerâmica*. 2013, 59, 563- 569.
3. N.V. Chukanov; S.M. Aksenov; R.K. Rastsvetaeva, *Microporous Mesoporous Mater.* 2021, 323, 111098
4. L. Gomes; C. R. Furtado; C. M. De Souza. *Revista Virtual de Química*, 2018, 10, 1018–1038.
5. T. R. D. Mendonça de. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Alagoas, 2013.
6. R. Lima, Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.
7. J. Hayfron; S. Jääskeläinen; S. Tetteh, *Heliyon* 2025, 11, 41325.
8. M. D. Fusinatto. et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 8, 21494–21511.
9. S. Lopes; M.D. Fuzinato; T. Tronco; P. J. Sanches Filho.; D. G. Santos; D. A. Bertuol; C. O. Calgaro. In *anais do 22º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves, 2023.
10. P. L. Tran-Nguyen et al. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 123, 338–345.
11. Y.Wang et al. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 10, 2575-2583.
12. International zeolite association. International Zeolite Association; <https://www.iza-structure.org/>
13. S. Baradaran; M. Sohrabi; M. B. Parisa; J. R. Sayed. In: *Iranian National Congress of Chemical Engineering*, Teerã. University of Tehran, 2015.
14. Hydra-Medusa; KTH Royal Institute of Technology; <https://www.kth.se/che/medusa/>