



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA MCM-22 IMPREGNADA COM CÉRIO A PARTIR  
DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

**Gabriela Maria Maffi**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA MCM-22 IMPREGNADA COM CÉRIO A PARTIR  
DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

**Gabriela Maria Maffi**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Balzer**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Maffi, Gabriela Maria

Obtenção de zeólita MCM-22 impregnada com cério a partir de resíduos agroindustriais / Gabriela Maria Maffi; orientadora Rosana Balzer. -- Toledo, 2022.

51 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. casca de arroz. 2. óxido de cério. 3. MCM-22. I. Balzer, Rosana , orient. II. Título.

**GABRIELA MARIA MAFFI**

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA MCM-22 IMPREGNADA COM CÉRIO A PARTIR DE  
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, acompanhada pela seguinte banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Balzer (Orientadora)

Universidade Federal do Paraná – UFPR - Setor Palotina

---

Dr. Anderson Joel Schwanke (Banca)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

---

Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Banca)

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – *Campus Toledo*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida, proteção e benção, sem isto, eu não seria nada.

Aos meus amados pais, Adacir e Evonete, os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos. Aos familiares e amigos, que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo, pela formação que me proporcionou.

A Fundação Araucária pela bolsa concedida durante o período do Mestrado.

A minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Balzer pela paciência, carinho e por ser um exemplo de sucesso e competência profissional a ser seguida. Minha sincera gratidão.

Ao Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke, pelo apoio concedido à pesquisa e aos demais pesquisadores externos a UNIOESTE que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas e professores que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## Sumário

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 - JUSTIFICATIVA</b> .....	13
<b>3 - OBJETIVOS</b> .....	14
3.1 - Objetivo geral .....	14
3.2 - Objetivos específicos.....	14
<b>4 - REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	15
4.1 - Aspectos históricos das zeólitas.....	15
4.2 - Estrutura e propriedades das zeólitas .....	15
4.3 - A zeólita MCM-22.....	18
4.4 - A natureza ácida da MCM-22 .....	20
4.5 - Zeólita MCM-22 e óxido de cério (CeO <sub>2</sub> ).....	20
4.6 - Fontes alternativas de sílica (SiO <sub>2</sub> ).....	22
<b>5 - METODOLOGIA</b> .....	24
5.1 - Materiais e reagentes.....	24
5.2 - Obtenção da sílica da casca de arroz.....	24
5.3 - Síntese da zeólita MCM-22.....	24
5.4 - Impregnação de óxido de cério.....	26
5.5 - Caracterização dos materiais obtidos.....	27
5.5.1 - Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	27
5.5.2 - Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....	28
5.5.3 – Difractometria de raios X (DRX).....	28
5.5.4 - Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	28
5.5.5 - Fisissorção de N <sub>2</sub> sob baixa temperatura.....	28
5.5.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
5.5.7 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	29
5.5.8 - Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis.....	29
<b>6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
6.1 - Caracterização físico-química dos materiais obtidos.....	30
<b>7 - CONSIDERAÇÕES</b> .....	45
<b>8 - REFERENCIAIS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	47

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IZA – *International Zeolite Association*

SBU – *Secondary Building Units*

MR – *Membered Ring*

ADE – Agente direcionador de estrutura

PFTE – Politetrafluoroetileno

HMI – Hexametilenoimina

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

RS – Casca de arroz

R – Sílica obtida após a calcinação da casca de arroz

R-MCM-22P – Precursor zeolítico lamelar da MCM-22 utilizando a sílica R

R-MCM-22 – Zeólita MCM-22 calcinada utilizando a sílica R

R-HMCM-22 – Zeólita MCM-22 acidificada utilizando a sílica R

Ce<sub>0,05</sub>/R – Sílica R impregnada com 5% de óxido de cério

Ce<sub>0,05</sub>/R-HMCM-22 – Zeólita MCM-22 utilizando a sílica R, acidificada e impregnada com 5% de óxido de cério

Ce<sub>0,1</sub>/R-HMCM-22 – Zeólita MCM-22 utilizando a sílica R, acidificada e impregnada com 10% de óxido de cério

DRX – Difractometria de raios X

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

TG/DTG – Análise termogravimétrica

ERD – Espectroscopia de reflectância difusa

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

ESCA – *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*

FRX – Espectrometria de fluorescência de raios X

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

A<sub>BET</sub> – Área superficial específica calculada pelo método BET

V<sub>micro</sub> – Volume de microporos

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura e descrição das amostras estudadas.....	27
Tabela 2: Composição química da amostra R.....	33
Tabela 3: Valores de área superficial específica ( $A_{BET}$ ) e volume de microporos ( $V_{micro}$ ) dos materiais.....	37



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formação da estrutura zeolítica a partir da união dos tetraédros.....	16
Figura 2: Tipos de zeólitas e seus diferentes tamanhos de poros.....	17
Figura 3: Representação estrutural da zeólita MCM-22.....	18
Figura 4: Representação dos canais da zeólita MCM-22.....	19
Figura 5: Terceiro sistema de poros constituído pelas supercavidades.....	19
Figura 6: Representação esquemática da estrutura fluorita para o óxido de cério.....	21
Figura 7: Representação da obtenção da sílica R e da síntese da zeólita R-MCM-22.....	25
Figura 8. Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a amostra (RS).....	31
Figura 9: Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a sílica da casca de arroz (R) após a calcinação.....	31
Figura 10: Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para o precursor zeolítico lamelar R-MCM-22P sintetizado com a sílica obtida da casca de arroz (R).....	32
Figura 11: Difratogramas de raios X dos materiais: R, Ce <sub>0,05</sub> /R, R-MCM-22P, R-HMCM-22, Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22, Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22 e dos padrões de referência do quartzo e CeO <sub>2</sub> ....	34
Figura 12: Espectros de infravermelho dos materiais: R, Ce <sub>0,05</sub> /R, R-MCM-22P, R-HMCM-22, Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22, Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22.....	35
Figura 13: (a) Isotermas de adsorção-dessorção e (b) distribuição de tamanho de poros para os materiais: R, Ce <sub>0,05</sub> /R, R-HMCM-22, Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22 e Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22.....	36
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura da amostra R.....	38
Figura 15: Imagens do MEV em (a) do catalisador de Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22 com os respectivos mapeamentos químicos elementares em (b) para Si (amarelo), (c) para o Al (azul), (d) para o Ce (roxo) e em (e) o espectro de EDS.....	39
Figura 16: Imagens do MEV em (a) do catalisador de Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22 com os respectivos mapeamentos químicos elementares em (b) para Si (amarelo), (c) para o Al (azul), (d) para o Ce (roxo) e em (e) o espectro de EDS.....	40
Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra R (a) e (b) de 100 nm.....	41
Figura 18: Imagens de MET do catalisador Ce <sub>0,05</sub> /R em (a) de 5 nm (b) de 50 nm e em (c) o histograma da amostra.....	41
Figura 19: Imagens de MET da amostra R-HMCM-22 ao longo do plano ab (a) e c (b).....	42
Figura 20: Imagens de MET do catalisador Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22 ao longo do plano c (a) e ab (b) e (c) o histograma da amostra.....	42
Figura 21: Imagens do MET do catalisador Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22 ao longo do plano c (a) e ab (b) em (c) o histograma da amostra.....	43
Figura 22: Espectros de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis para os catalisadores Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22, Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22 e Ce <sub>0,05</sub> /R.....	44

# OBTENÇÃO DE ZEÓLITA MCM-22 IMPREGNADA COM CÉRIO A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Gabriela Maria Maffi

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais e tecnologias que possam substituir o uso de fontes poluentes por fontes renováveis vem se destacando no cenário atual. Nesse contexto, destaca-se a geração de resíduos agroindustriais, mais especificamente, a casca de arroz. A casca de arroz é um subproduto da indústria de beneficiamento de arroz, ou seja, produto de origem vegetal e é constituída por celulose, proteínas, gorduras, fibras, óleos e compostos inorgânicos, como a sílica. A casca de arroz contém elevado teor de sílica em sua composição (13%) quando comparado com resíduos de outras culturas (milho e bagaço da cana de açúcar). Devido ao seu elevado teor de sílica, a casca de arroz pode ser utilizada como matéria-prima para a síntese de materiais que podem ser aplicados em vários processos catalíticos. Nesse sentido, o desenvolvimento deste trabalho visa a valorização desses resíduos (casca de arroz) mediante a realização da síntese da zeólita MCM-22 utilizando a sílica da casca de arroz e a impregnação de óxido de cério visando futura aplicação em processos de oxidação catalítica. Inicialmente, a casca de arroz foi submetida a um tratamento térmico para a obtenção da sílica. A síntese da zeólita foi realizada com uma relação molar Si/Al = 25, o ADE utilizado foi o HMI, a 135° C durante 7 dias de cristalização. O óxido de cério foi impregnado por meio do método de impregnação úmida nos teores de cério (Ce) ou óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) em 5 e 10% (m/m) de metal na zeólita MCM-22. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), fisissorção de N<sub>2</sub> sob baixa temperatura, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis. Os resultados de TG evidenciaram a decomposição da matéria orgânica presente na casca de arroz. Por meio da análise de FRX, observou-se que o material apresentou um teor de sílica de 92,52%. Pelas análises de DRX foi comprovada a formação da zeólita MCM-22 a partir da sílica da casca de arroz, amorfa. A análise de TG do precursor lamelar também indicou a oclusão de moléculas de ADE nos canais microporosos da zeólita, confirmando o sucesso da síntese. A impregnação de óxido de cério resultou em uma diminuição dos valores de área superficial específica, indicando que deposição das partículas de óxido de cério ocorreu na superfície dos materiais. A deposição de óxido de cério na sílica da casca de arroz e das zeólitas MCM-22 impregnadas com 5 e 10% de cério, resultaram em tamanhos de partículas de aproximadamente 3-4, 3 e 6 nm, respectivamente. Pela técnica de UV-Vis, confirmou-se que as espécies de óxido de cério apresentaram estado de oxidação +3 e +4. A partir dos resultados obtidos pode-se confirmar que a síntese e a impregnação do óxido de cério ocorreu com sucesso.

**Palavras Chaves:** casca de arroz; óxido de cério; MCM-22.

# OBTAINING MCM-22 ZEOLITE IMPREGNATED WITH CERIUM OXIDE FROM AGRO-INDUSTRIAL WASTE

Gabriela Maria Maffi

## ABSTRACT

The development of technologies to obtain materials that can replace polluting approaches with renewable options is a growing theme in the current research scenario. In this context, the reuse of agro-industrial waste, such as rice husk, is gaining attention. Rice husk is a by-product of the rice processing industry, that is, a product of plant origin, and it consists of cellulose, protein, fat, fiber, oil and inorganic compounds. Notably, this residue contains a high content of silica (13%) when compared to residues from other crops (corn and sugarcane bagasse). It can therefore be used as a raw material for the synthesis of materials for application in various catalytic processes. In this context, the aim of this study was to synthesize MCM-22 zeolite using silica from rice husk waste and cerium oxide impregnation, with a view to future application in catalytic oxidation processes. Initially, the rice husk was subjected to heat treatment to obtain silica. The zeolite was synthesized with an Si/Al molar ratio of 25 the SDA used was HMI, at 135° C for 7 days of crystallization and impregnated with cerium (Ce) or cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) (5% and 10% m/m) using the wet impregnation method. The materials obtained were characterized by thermogravimetric (TG) analysis, X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, X-ray diffractometry (XRD), infrared (IR) spectroscopy, N<sub>2</sub> physisorption at low temperature, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) in the UV-Vis region. The TG results showed the decomposition of the organic matter present in the rice husk and the XRF analysis revealed that the material had a silica content of 92.52%. XRD analysis confirmed the formation of MCM-22 zeolite from the amorphous rice husk silica. The TG analysis of the lamellar precursor indicated the occlusion of SDA molecules in the microporous channels of the zeolite, confirming the success of the synthesis. Cerium oxide impregnation resulted in a decrease in the specific surface area, indicating the deposition of cerium oxide particles on the surface of the materials. The deposition of cerium oxide on silica from rice husk and of MCM-22 zeolite impregnated with 5% and 10% cerium had particle sizes of approximately 3-4, 3 and 6 nm, respectively. The use of the UV-Vis technique verified that the oxidation states of the cerium oxide species were +3 and +4. From the results obtained, it can be confirmed that the synthesis and impregnation of cerium oxide was successful.

**Keywords:** rice husk; cerium oxide; MCM-22.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma crescente preocupação em minimizar a geração de resíduos e efeitos nocivos ao meio ambiente decorrentes de processos agrícolas e industriais [1]. Nesse sentido, a catálise heterogênea pode ser considerada uma tecnologia de destaque, no que se refere a valorização e utilização de matérias primas renováveis para o desenvolvimento de novos catalisadores e para obtenção de produtos de alto valor agregado [2].

Em relação a obtenção de novos materiais, pode-se destacar as zeólitas que são extensivamente utilizadas como catalisadores e suportes catalíticos. As zeólitas apresentam um amplo campo de aplicações, principalmente devido as suas propriedades ácidas, capacidade de troca catiônica, elevada estabilidade térmica e hidrotérmica e seu efeito de seletividade de forma para reagentes, produtos e ao estado de transição. A zeólita MCM-22 é um exemplo de zeólita de topologia MWW formada por dois sistemas de poros independentes. Um dos sistemas de poros é definido por canais sinusoidais de diâmetro de 0,40 x 0,50 nm, e o outro consiste de canais bidirecionais de diâmetro de 0,40 x 0,55 nm. Essa zeólita apresenta supercavidades com um diâmetro interno livre de 0,71 nm com altura interna de 1,82 nm. Estas supercavidades, podem ser utilizadas para acomodar partículas ou espécies metálicas, evitando os fenômenos de sinterização. Além disso, a superfície externa contém grupos silanóis e semicavidades de diâmetro de 0,71 nm, as quais são aptas a acomodar diferentes partículas [3].

Os materiais zeolíticos, tais como, a MCM-22 são geralmente sintetizados com fontes comerciais de sílica. A utilização de sílica comercial, não é considerada vantajosa do ponto de vista ambiental, pois apresenta elevados custos associados ao uso de reagentes e grandes volumes de água para a sua obtenção. Deste modo, o desenvolvimento de materiais a partir de fontes de sílica renováveis, em especial, a partir da casca de arroz, tem gerado grande interesse. O Brasil, é um dos maiores produtores mundiais de arroz, um fator que torna interessante a valorização deste resíduo agroindustrial [4]. A impregnação de óxidos metálicos contribui para a formação de sítios ativos adicionais que aumentam a possibilidade de aplicação em outros processos reacionais. Dentre os óxidos metálicos, destaca-se o óxido de cério, que possui propriedades redox e pode proporcionar preservação da área específica do catalisador, assim como, aumento da atividade catalítica em diferentes processos catalíticos, tais como: reações de oxidação, isomerização e alquilação de compostos aromáticos [5,6].

Nesse sentido, o desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo principal valorizar tecnologicamente os resíduos agroindustriais (casca de arroz), para a síntese de

materiais zeolíticos nanoestruturados (zeólita MCM-22) e realizar a impregnação de óxido de cério visando potencial aplicação em processos de oxidação catalítica, como por exemplo em compostos orgânicos voláteis.

## 2 JUSTIFICATIVA

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho baseia-se na valorização tecnológica de rejeitos agroindustriais, como a casca de arroz, para a síntese de materiais zeolíticos nanoestruturados do tipo MCM-22.

A casca de arroz é um subproduto da indústria de beneficiamento de arroz, sendo constituída de compostos orgânicos, como celulose (48%), lignina (23%) além de outros óleos e proteínas. A casca de arroz também contém elevado teor de sílica (13%) quando comparado aos resíduos de outras culturas, tais como, a espiga de milho e o bagaço da cana de açúcar [7,8].

Devido ao seu elevado teor de sílica, a casca de arroz pode ser utilizada como matéria-prima para a síntese de materiais promissores e versáteis para a catálise heterogênea. Nesse sentido, a zeólita do tipo MCM-22 obtida a partir da casca de arroz e com impregnação de óxido de cério torna-se interessante como um catalisador sustentável para aplicação em diferentes processos catalíticos.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar a zeólita MCM-22 empregando a sílica da casca de arroz e realizar a impregnação de óxido de cério na zeólita obtida.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Obter a sílica a partir da casca de arroz;
- Realizar a síntese da zeólita MCM-22 a partir da sílica da casca de arroz;
- Realizar a impregnação de óxido de cério em teores de 5 e 10% de metal na zeólita MCM-22;
- Realizar a caracterização dos materiais obtidos através das técnicas: análise termogravimétrica (TG); espectrometria de fluorescência de raios X (FRX); difratometria de raios X (DRX); espectroscopia de infravermelho (IV); fisissorção de N<sub>2</sub> sob baixa temperatura; microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia eletrônica de transmissão (MET); espectroscopia de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis.
- Avaliar a influência do óxido de cério nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1 Aspectos históricos das zeólitas

Em 1756, Barão Axel F. Cronsted descobriu a estilbita, um mineral natural que ao ser aquecido liberava vapor. Cronsted a denominou de zeólita, termo derivado do grego, zeo (ferver) e lithos (pedra), ou seja, a pedra que ferve [9-11].

Alguns anos depois, pesquisadores observaram que alguns solos possuíam a capacidade de reter sais de amônia, além disso, constatou-se que a zeólita adsorvia de forma seletiva moléculas orgânicas. Assim, McBain no ano de 1932 denominou esse fenômeno de peneiramento molecular [12].

A síntese da primeira zeólita ocorreu no ano de 1862. O pesquisador St. Clair Deville aqueceu um tubo de vidro com uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio, obtendo a zeólita levynita. Em 1951, com o avanço da tecnologia, o professor Richard M. Barrer realizou a primeira síntese caracterizada por difração de raios X da zeólita analcima. Na mesma década, pesquisadores da *Union Carbide Company* juntamente com Donald Breck utilizaram géis de aluminossilicatos para a síntese de zeólitas, este acontecimento possibilitou a descoberta das zeólitas sintéticas, zeólita A e zeólita X, com relações Si/Al molares distintas [13].

### 4.2 Estrutura e propriedades das zeólitas

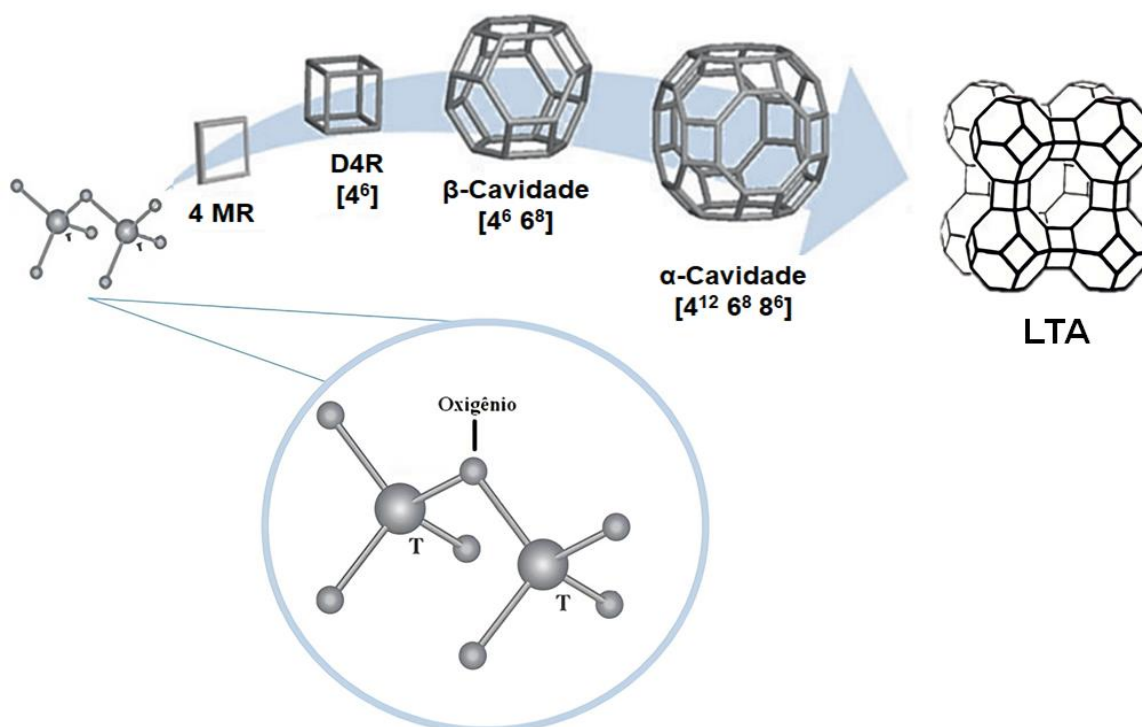
As zeólitas são sólidos cristalinos microporosos, apresentando propriedades únicas e uma variedade de topologias. Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association* (IZA) foram catalogados até o ano de 2022, mais de 250 diferentes tipos de topologia estruturais. Cada topologia descoberta é registrada com um código de três letras que independe da composição. Por exemplo, a topologia MFI representa a estrutura da zeólita ZSM-5 (aluminossilicato) ou TS-1 (titanossilicato), a topologia MWW representa a zeólita tipo MCM-22 (aluminossilicatos) ou ITQ-1 (formada somente por silício na composição) [14].

A estrutura das zeólitas varia dependendo das condições de síntese, composição do gel, pH e agentes direcionadores de estrutura, resultando em materiais com diferentes tamanhos de poros na escala microporosa (até 2 nm), discriminando, portanto, o tamanho das moléculas que podem penetrar no material [15,16]. Devido a este efeito, as zeólitas são conhecidas como peneiras moleculares, pois exibem seletividade de forma, além de outras



características importantes, tais como, acidez, capacidade de troca catiônica, elevada área específica e estabilidade térmica e hidrotérmica [17].

A formação das zeólitas pode ser representada no esquema da FIG 1. A formação da estrutura se dá a partir da união de tetraedros ( $TO_4$ ), coordenados entre si por átomos de oxigênio, no qual T, consiste nos átomos de silício (Si) e alumínio (Al) ou qualquer outro elemento em coordenação tetraédrica. Os tetraedros, geralmente apresentam distâncias de ligação de Al-O e Si-O de 1,73 e 1,61 Å, respectivamente, com ângulos OTO (T é o cátion tetraédrico) perto do ângulo tetraédrico,  $109,4^\circ$ . Assim, as diferentes conectividades entre estes tetraedros geram estruturas porosas com diferentes canais e cavidades da ordem das dimensões moleculares [18].



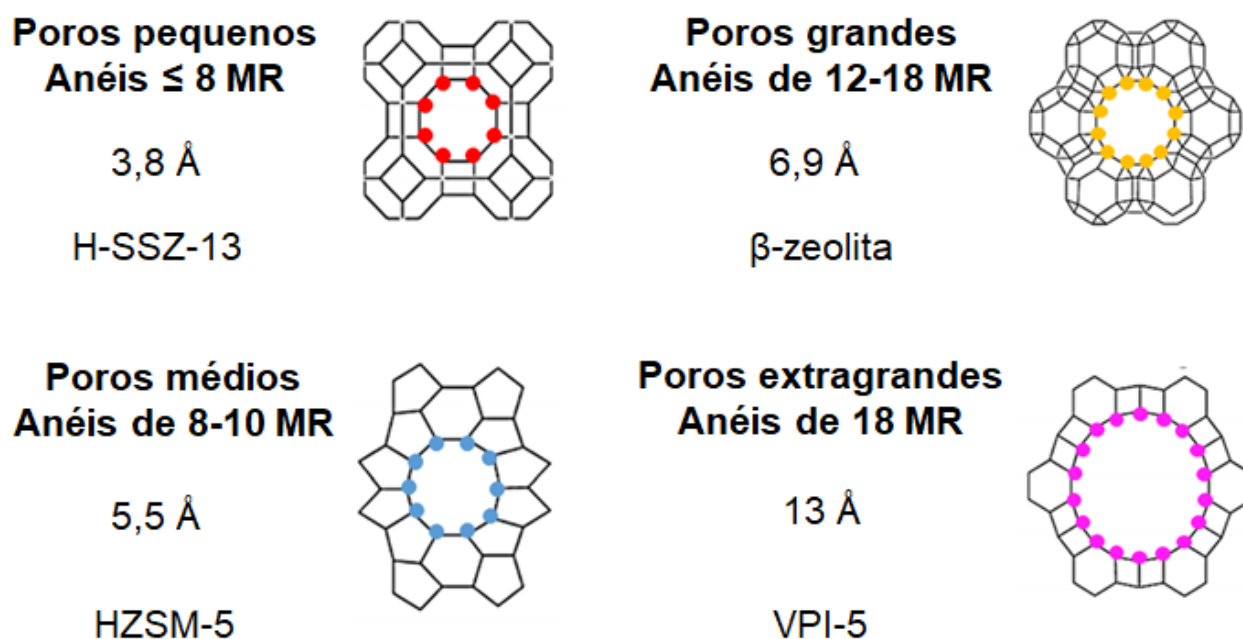
**Figura 1:** Formação da estrutura zeolítica a partir da união dos tetraédros. Fonte: Adaptado de [19].

A união das unidades primárias de construção ( $TO_4$ ), geram unidades secundárias de construção (SBUs do inglês, *Secondary Building Units*), que se unem até a formação final da estrutura zeolítica. A FIG 1, representa um exemplo de formação da zeólita de topologia LTA, partindo das unidades primárias de  $TO_4$ , formando anéis duplos de 4 membros. A união de dois anéis de 4 membros, formam os anéis duplos de 4 membros (D4R) que se unem com a cavidade beta formando a estrutura LTA. A união de 4 tetraedros forma um anel de 4 membros (4 MR, do inglês, *Membered Ring*), na qual os átomos de Si ou Al do tetraedro representam os 4 vértices. A construção de anéis duplos de 4 membros (D4R) é fundamentada pela união de suas faces, em específico, seis faces de quatro

unidades. A formação da cavidade  $\beta$  (caixa sodalita) forma-se pela união de seis anéis de 4 MR e oito anéis de 6 MR. A cavidade  $\alpha$  (cavidade interna formada), forma-se pela união de doze anéis de 4 MR, oito anéis de 6 MR e seis anéis de 8 MR. No caso da formação da zeólita de topologia LTA demonstrada na FIG 1, quatro caixas sodalita se unem via anéis duplos de quatro membros [19].

A maioria das zeólitas são constituídas principalmente por tetraedros de silício e alumínio que apresentam estados de oxidação +4 e +3 respectivamente, que geram uma deficiência de carga na estrutura, a qual necessita ser compensada por cátions compensadores de carga. Devido a isto, zeólitas com baixa relação Si/Al molar exibem elevada capacidade de troca catiônica, uma importante propriedade que possibilitam seu emprego em processos de troca-iônica. Como o termo já exemplifica, as zeólitas são materiais microporosos, ou seja, possuem poros menores que 2 nm. No entanto, a maioria das zeólitas exibem tamanhos de poros menores que 1 nm [11,20].

As zeólitas, podem ser classificadas de acordo com o tamanho de seus poros. O tamanho dos poros, geralmente são definidos pelo número de tetraedros que formam os anéis, como representado na (FIG 2) [20].



**Figura 2:** Tipos de zeólitas e seus diferentes tamanhos de poros. Fonte: Adaptado de [21].

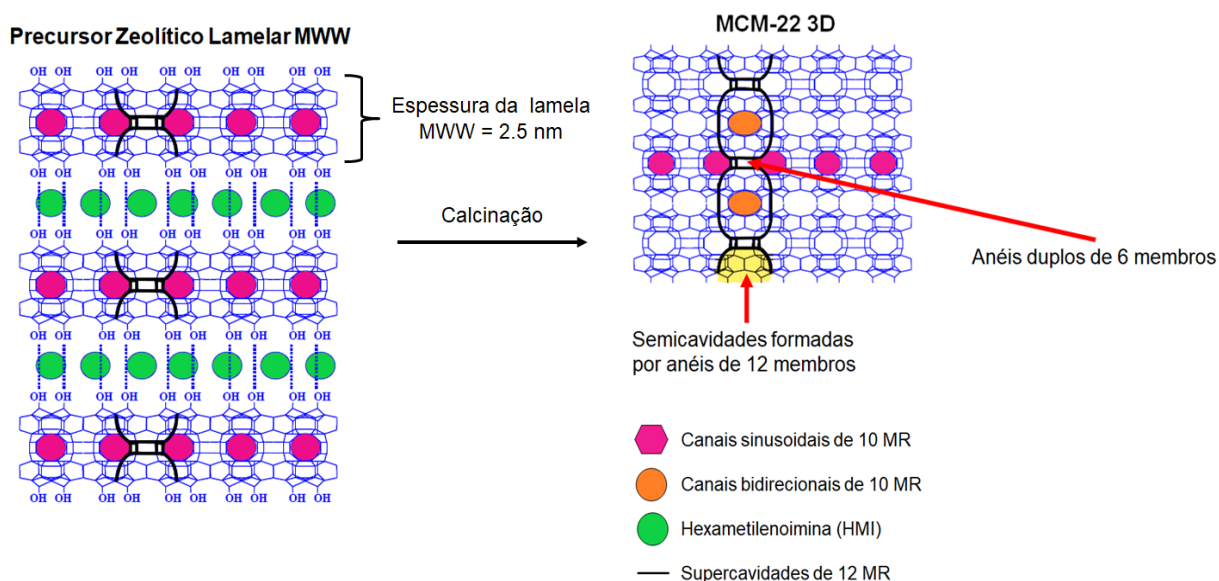
A conectividade dos poros pode ser classificada como unidirecional (canais não conectados), bidirecional, sendo os poros acessados de qualquer ponto do mesmo plano, ou tridirecional, no qual, os poros são acessíveis de qualquer ponto do material. Os diferentes sistemas de poros refletem na influência do comportamento catalítico do material, como também, podem atenuar significativamente a desativação da zeólita por bloqueio dos poros, por exemplo, quando coque for depositado [11, 20].

As zeólitas, são conhecidas por suas características de elevada acidez e capacidade de troca catiônica, seletividade, estabilidade térmica e hidrotérmica e flexibilidade de composição. Desta maneira, promovem um papel fundamental em processos de adsorção, troca iônica e catálise [12,22].

Pesquisas tem se voltado com o propósito de adequar as propriedades das zeólitas associando a acessibilidade aos sítios ativos e o aumento da atividade catalítica. Uma das zeólitas que vem ganhando destaque é a MCM-22, a qual possui uma estrutura lamelar, semicavidades formadas por anéis de 12 membros na sua superfície, além da presença de grupos silanóis superficiais. Estas características permitem a introdução de partículas na sua superfície, e que, em boa distribuição, tornam-se muito interessantes e promissoras para diferentes processos catalíticos [11].

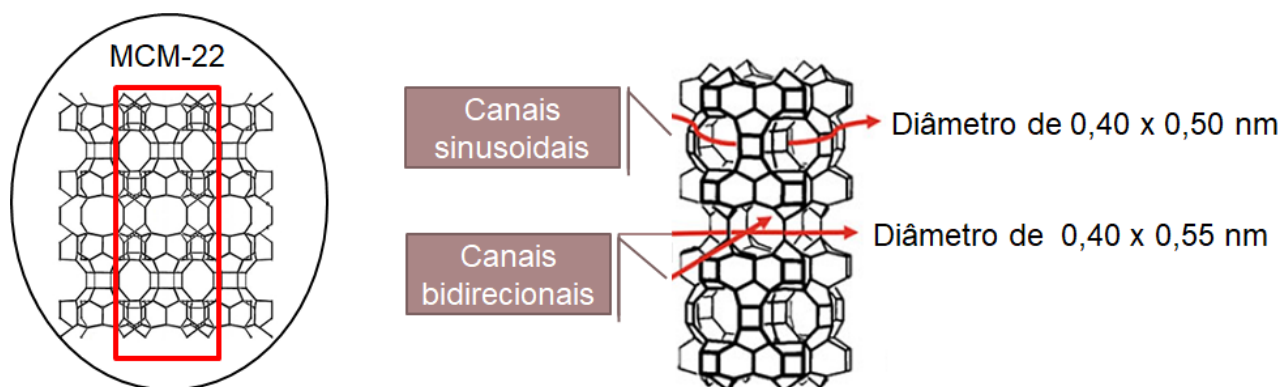
### 4.3 A zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 é uma zeólita de topologia MWW e foi descoberta por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* em 1994 [23]. Esta zeólita passa por um precursor zeolítico lamelar que antecede a sua calcinação, chamado de (P)MCM-22, representado na FIG 3. O agente direcionador de estrutura (ADE) comumente utilizado é a hexametilenimina, representado pelas esferas em verde na FIG 3 [3]. Este ADE fica ocluído entre as lamelas com espessuras de 2,5 nm e nos canais sinusoidais formados por anéis de 10 membros em cada lamela zeolítica [19]. Após a calcinação do precursor, ocorre a condensação dos grupos silanóis das superfícies superior e inferior de cada lamela zeolítica, conduzindo a formação de um sistema de canais bidirecionais formado por anéis de 10 membros [24-27].



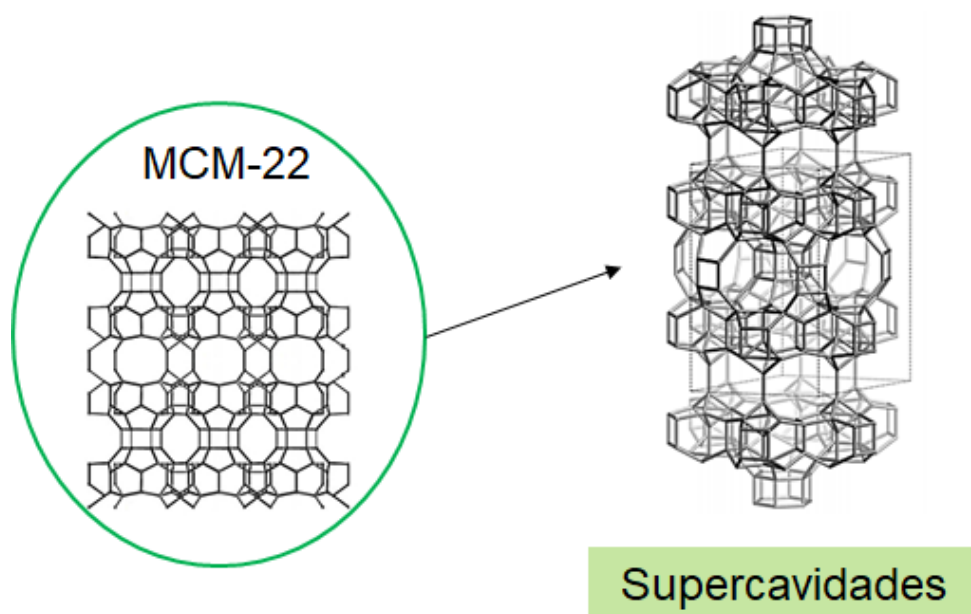
**Figura 3:** Representação estrutural da zeólita MCM-22. Fonte: Adaptado de [28].

Como representado na FIG 3, após a calcinação, o ADE é removido e os poros ficam acessíveis ao ingresso de moléculas. A calcinação conduz a liberação do sistema de poros com canais sinusoidais e bidirecionais de 10 MR. Um dos sistemas de poros é formado por canais sinusoidais de diâmetro de 0,40 x 0,50 nm, como também, é formado por canais bidirecionais com diâmetro de 0,40 x 0,55 nm, como representado de modo específico na FIG 4 [19,29,30].



**Figura 4:** Representação dos canais da zeólita MCM-22. Fonte: Adaptado de [3,31].

Além disso, na superfície ocorre a formação de semicavidades constituídas por anéis de 12 MR com diâmetro de 0,71 nm, as quais são aptas para acomodar diferentes partículas, sendo essas unidas por anéis duplos de 6 MR. Após a calcinação, como representado na FIG 5, a zeólita MCM-22 apresenta supercavidades com um diâmetro interno livre de 0,71 nm com altura interna de 1,82 nm. Essas supercavidades, podem ser utilizadas para acomodar partículas ou espécies metálicas [19,29,30].



**Figura 5:** Terceiro sistema de poros constituído pelas supercavidades. Fonte: [14,31].

Devido as suas características ácidas, a MCM-22 é explorada industrialmente como catalisador no processo Mobil/Badger em reações de aquilação de benzeno com olefinas para a produção de cumeno [32].

#### 4.4 A natureza ácida da MCM-22

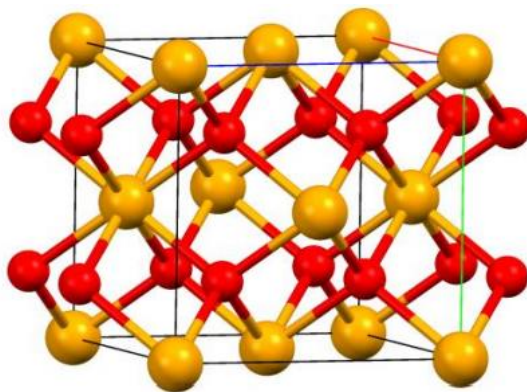
A característica de acidez das zeólitas está associada à dois tipos distintos de sítios: Brønsted e Lewis. A acidez de Brønsted se refere a presença de prótons gerados após procedimento de troca iônica. A acidez de Lewis, se refere aos átomos de alumínio (Al) extraestruturais em coordenação octaédrica. Os sítios ácidos de Brønsted são relevantes devido a capacidade de doar prótons as espécies básicas, e os sítios ácidos de Lewis recebem pares de elétrons de espécies básicas de Lewis [33].

Esses sítios ativos ou centros ativos, em especial de Brønsted, podem ser formados mediante procedimentos de troca iônica. Os cátions de metais alcalinos (geralmente sódio) são trocados por espécies  $\text{NH}_4^+$  derivadas de sais de amônia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , principalmente). Após a calcinação, obtêm-se a zeólita na forma protônica. Portanto, a zeólita H-MCM-22 refere-se ao próton obtido mediante procedimento de troca iônica com  $\text{NH}_4^+$  e calcinação [33,34].

A zeólita MCM-22, apresenta sítios ácidos distintos que revelam a força do ácido. A concentração de sítios na estrutura zeolítica está associado a relação Si/Al molar pois, a quantidade de alumínio (Al) é proporcional ao aumento de acidez da estrutura [3]. As características ácidas e o tipo de aplicação destes materiais também podem ser ampliadas mediante a incorporação de espécies com caráter redox, como é o caso dos óxidos metálicos [35,36].

#### 4.5 Zeólita MCM-22 e óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )

O cério (Ce) é o elemento químico de número atômico 58, sendo um metal de transição interna. O dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) conhecido também por céria apresenta uma estrutura cúbica do tipo fluorita, como representado na FIG 6, sendo as esferas vermelhas os átomos de oxigênio e em amarelo os átomos de cério [5,37-40].



**Figura 6:** Representação esquemática da estrutura fluorita para o óxido de cério. Fonte: [40].

Na estrutura cúbica da céria é possível observar um cubo de face centrada, sendo as posições centrais e os cantos preenchidos por íons  $\text{Ce}^{4+}$ . Pode-se observar também, um arranjo de empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons oxigênio e os sítios octaédricos permanecem vazios. Além disso, quando ocorre a redução dos íons  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  pode ser justificado pelo parâmetro de rede, pois, a expansão de rede é atribuído ao raio do  $\text{Ce}^{3+}$  ser maior que o raio de  $\text{Ce}^{4+}$  [5,41,42].

Os óxidos metálicos são muito versáteis, pois na catálise heterogênea podem ser utilizados desde como catalisadores propriamente ditos, como também, promotores ou substituir complexos, isto se deve as propriedades ácido-base e redox. Dentre a vasta gama de óxidos metálicos, particularmente o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), pois é considerado promissor na área da catálise pois, apresenta propriedades bifuncionais [42,43].

Na literatura, é relatado que a céria pode contribuir na preservação da área superficial do catalisador, distribuição de tamanho de poros e atividade catalítica. Contudo, os compostos de cério evidenciam uma faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e afinidade por compostos contendo oxigênio. Deste modo, a atividade catalítica dos materiais suportados com céria são dependentes da capacidade de armazenamento de oxigênio do par redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  [5,39,41].

A incorporação de metais, como o cério (Ce) em zeólitas, como na MCM-22, prevê o aumento de sítios ácidos de Lewis na estrutura do material, possibilitando ao catalisador elevada eficiência catalítica. Os sítios ativos de cério adsorvidos na superfície da MCM-22 conferem ao catalisador um alto potencial redox, propriedades ácido-base e estabilidade térmica [2,44].

A combinação das características da céria a um suporte catalítico, pode apresentar alta capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio na rede cristalina, sendo fundamental para aplicação em inúmeras reações catalíticas, das quais podemos destacar a oxidação catalítica. O cério, pode também ser aplicado para promover a redução de



formação de coque, como também, promover períodos mais longos de atividade em conversões catalíticas [5,25,43,45].

#### 4.6 Fontes alternativas de sílica (SiO<sub>2</sub>)

Sílica é o nome usual para a molécula de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), pode ser encontrado de diversas formas na natureza podendo ser apresentada em duas formas termodinamicamente estáveis, sendo: amorfa e cristalina. A sílica, é um minério amplamente aplicado na indústria de cerâmicas, sendo um composto de partida para fabricação de vidros e isolantes térmicos, como também, na engenharia civil com ênfase em cimentos [29,46,47].

A literatura apresenta inúmeras técnicas para a obtenção de sílica no meio industrial, como por meio da síntese de plasma [48], carbonatação sob pressão [47], processamento sol-gel [49] e por técnicas hidrotérmicas [50]. As fontes de sílica comerciais não são consideradas ambientalmente amigáveis, uma vez que para sua purificação são utilizadas grandes quantidades de reagentes, elevados volumes de água e grandes quantidades de resíduos são gerados. A indústria química utiliza uma variedade de reagentes como, sílica pirogênica, sílica coloidal, ácido silícico, alcóxidos de silício, dentre outros, que são reagentes a base de sílica, no entanto são economicamente inviáveis, devido ao alto custo [4,29].

Nesse sentido, há um crescente interesse em utilizar fontes de sílica alternativa e de baixo custo para a síntese de materiais zeolíticos, por exemplo, a partir de argilomineriais, diatomitas, resíduos eletrônicos, cinzas de carvão e sílica proveniente de resíduos agroindustriais, como a sílica da casca de arroz. Esses materiais possuem elevados teores de sílica em sua composição, além de possuírem baixo ou nenhum custo [4,51].

O arroz é um dos alimentos mais consumidos em escala mundial. No Brasil, além de ser consumido em larga escala pela população, é uma das culturas mais produzidas, devido a facilidade de adaptação às condições de solo e clima. Segundo o relatório da *Food and Agriculture Organization* (FAO) de 2018/2019 a produção mundial de arroz alcançou cerca de 769,9 milhões de toneladas. O Brasil é considerado um dos dez países com a maior produção [52,53].

No relatório mais recente do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), indicou que a produção a nível global de arroz para a safra de 2021/2022 é de 510,78 milhões de toneladas, sendo o Brasil, com uma estimativa de produção em 8,02 milhões de toneladas [54].

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) relatou que na safra de 2018/2019, o Brasil produziu cerca de 10.636,2 milhões de toneladas. A região Sul do Brasil é considerada a região do país com maior produção, na safra de 2018/2019 e produziu 8.731,1 milhões de toneladas, desta totalidade de montante aproximadamente 20% é considerado rejeito agroindustrial, ou seja, a casca de arroz. Sendo o estado do Paraná com 161,6 toneladas, com destaque de maiores produções nas cidades de Querência do Norte e Santa Isabel do Ivaí [55,56].

Após a colheita do arroz, uma vez que o produto é geralmente destinado ao armazenado em silos (construções para a conservação de produtos agrícolas), o arroz é submetido ao processo de secagem, o qual diminui sua umidade em cerca de 12%. Posteriormente, realiza-se a separação dos grãos, entre produto de interesse e impurezas, obtendo-se: o arroz inteiro, pedaços de grãos, farelos, palha e a casca do arroz [57,58].

O resíduo necessita de um destino adequado para descarte, isto se deve a casca de arroz apresentar elevado volume e baixa densidade, sendo assim, se depositada no solo ocupa uma vasta área. Além disso, a casca de arroz apresenta lenta biodegradação, ou seja, permanecendo inalterada por um longo tempo, ocasionando danos ao meio ambiente. Conseqüentemente, este rejeito sob determinadas condições climáticas gera gás metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo estes relacionados à contaminação da água, poluição do solo e do ar [4,53,55,57-59].

A casca de arroz possui grande disponibilidade e custo acessível. Recentemente, algumas empresas vêm utilizando a casca de arroz como fonte energética por meio da sua combustão. Além de energia térmica, a queima da casca de arroz gera um resíduo, a cinza da casca de arroz, que contém cerca de 95% de sílica. No entanto, quando a queima não ocorre sob condições específicas, produz a forma cristalina do silício, este quando em contato com o meio ambiente apresenta alto potencial cancerígeno [17,57-59].

Desta forma, observa-se que há um interesse industrial e econômico no aproveitamento destes resíduos. Sendo assim, o resíduo rico em sílica pode ser utilizado como fonte alternativa na síntese de diversos materiais, pode-se destacar as zeólitas. Nesse contexto, a obtenção de materiais zeolíticos a partir de matérias primas alternativas à base de sílica, tais como: a casca de arroz demonstra-se promissora, pois é considerada um processo com custo econômico acessível e agrega valor aos subprodutos agroindustriais [55,59,60].



## 5 METODOLOGIA

Nesta seção estão descritos os materiais, métodos e técnicas de caracterização utilizados para a obtenção da sílica da casca de arroz e da zeólita MCM-22 utilizando essa sílica, assim como, o procedimento de impregnação de óxido de cério na zeólita MCM-22.

### 5.1 Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes que estão sendo utilizados para o desenvolvimento deste trabalho são:

- **Materiais:**

Agitador mecânico–RW20DZMn (IKALABORTECHNIK®); almofariz; Autoclaves de aço inox com revestimentos internos de politetrafluoroetileno (PFTE); banho de circulação de água conectado em um rotaevaporador; estufa (MARCONI®); fitas de pH (KASVI®); mufla (Sanchis®) e pistilo.

- **Reagentes:**

Aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) (Riedel-de-Haën®); casca de arroz (Pelotas-RS); hexametilenoimina 99% (HMI) (Sigma Aldrich®); hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma Aldrich®), nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (Dinâmica®) e nitrato de cério hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) (Dinâmica®).

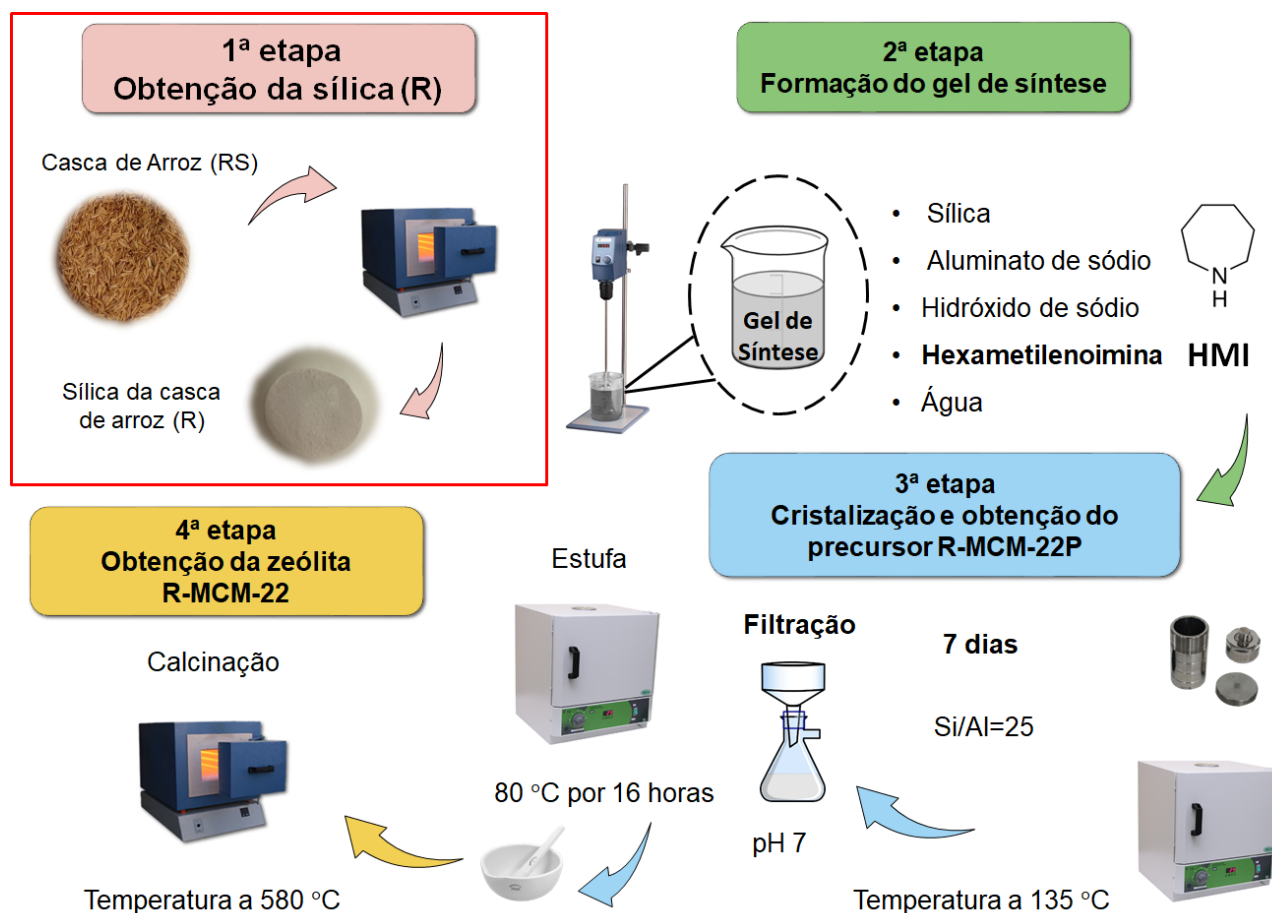
### 5.2 Obtenção da sílica da casca de arroz

Para a obtenção da sílica da casca de arroz, utilizou-se casca de arroz fornecida por produtores de arroz do município de Pelotas-RS (Brasil). A casca de arroz, denominada RS, foi submetida a um tratamento térmico em um forno tipo mufla (Sanchis®) em uma temperatura de 600 °C por 5 horas, como representado na primeira etapa da FIG 7. O sólido obtido foi macerado e denominado de R.

### 5.3 Síntese da zeólita MCM-22

A síntese da MCM-22 está representada na FIG 7. Inicialmente, utilizou-se 0,910 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,910 g de aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) que foram dissolvidos em 200 g de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) destilada. Em seguida, foram adicionadas à mistura

12,3 g de HMI e após 10 minutos de agitação foram adicionados 14,7 g de sílica da casca de arroz (R). Utilizou-se um agitador mecânico a 600 rpm, como demonstrado na FIG 7. O gel permaneceu em agitação mecânica durante 1 hora.



**Figura 7:** Representação da obtenção da sílica R e da síntese da zeólita R-MCM-22. Fonte: Autora (2022).

Na terceira etapa, o gel de síntese foi transferido para autoclaves de aço inox com revestimento interno de PTFE e conduzido para uma estufa com controle de temperatura a 135 °C e com o sistema em rotação interna das autoclaves a 60 rpm. A etapa de cristalização ocorreu por 7 dias a 135 °C. Posteriormente, removeu-se as autoclaves resfriando-as em água corrente para interromper a cristalização. Na sequência, o precursor zeolítico lamelar obtido foi filtrado com água destilada até atingir pH próximo a 7. O material foi colocado em uma estufa a 80 °C por 16 horas para secagem. Este material foi macerado e denominado R-MCM-22P.

Na quarta etapa, o material R-MCM-22P foi calcinado a 580 °C por 19,5 horas para a remoção do ADE. O material calcinado foi denominado R-MCM-22.

Para obter a zeólita R-MCM-22 na forma protônica (H), foi realizado um procedimento de troca iônica e calcinação. Assim, adicionou-se 1,0 grama de zeólita R-

MCM-22 em 50 mL de solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> em agitação constante por 1 hora. Posteriormente, o sólido foi separado do líquido por filtração à vácuo. Para garantir a troca total dos íons sódio por íons amônia, repetiu-se este procedimento duas vezes utilizando novas soluções de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Posteriormente, realizou-se a secagem do material a 80 °C por 12 horas. Na sequência, o material foi calcinado a 550 °C (1°C min<sup>-1</sup>) durante 3 horas. O material acidificado foi denominado de R-HMCM-22.

#### 5.4 Impregnação de óxido de cério

Utilizou-se a zeólita R-HMCM-22 para a impregnação de óxido de cério com teores de 5 e 10%. Para critérios de comparação, foi também realizada a impregnação de óxido de cério com teor de 5% na sílica da casca de arroz (R).

Inicialmente, realizou-se o contato da massa do sal, nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), com 1,0 grama do suporte catalítico (zeólita R-HMCM-22). Utilizou-se a Equação 1, para determinar a massa de nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) correspondente aos teores de 5 e 10% (m/m) como demonstrado na equação abaixo.

$$m_{\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{\%_{\text{met}} \times m_{\text{sup}} \times \text{MM}_{\text{sal}}}{\text{MM}_{\text{met}} \times (100 - \%_{\text{met}})} \quad (1)$$

Onde:

%<sub>met</sub>: porcentagem do metal.

m<sub>sup</sub>: massa do suporte (g).

MM<sub>sal</sub>: massa molecular do sal metálico (g mol<sup>-1</sup>).

MM<sub>met</sub>: massa molecular do metal (g mol<sup>-1</sup>).

Após a determinação da massa de nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), dissolveu-se em 100 mL de água, obtendo-se uma solução. Adicionou-se essa solução sobre a zeólita R-HMCM-22 ou na sílica (R), obtendo-se uma suspensão que foi mantida sob agitação por 1 hora. Posteriormente, a suspensão foi transferida para um balão de fundo redondo para um evaporador rotativo à 80 °C para remoção gradual da água. O tempo total de remoção da água foi de 2 horas. Na sequência, o sólido foi recolhido.

Na etapa seguinte, os materiais foram calcinados a 600 °C por 4 horas com rampa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>.

Dessa forma, a sílica da casca de arroz impregnada com 5% de óxido de cério foi denominada de Ce<sub>0,05</sub>/R. As zeólitas R-HMCM-22 impregnadas com 5% de óxido de cério

e 10% de óxido de cério foram denominadas  $Ce_{0,05}/R$ -HMCM-22 e  $Ce_{0,1}/R$ -HMCM-22, respectivamente.

A TAB 1, apresenta de forma resumida a identificação de todos os materiais estudados.

**Tabela 1:** Nomenclatura e descrição das amostras estudadas.

Nomenclatura	Informação da amostra
RS	Casca de arroz
R	Sílica obtida após a calcinação da casca de arroz
R-MCM-22P	Precursor zeolítico lamelar da MCM-22 utilizando a sílica R
R-MCM-22	Zeólita MCM-22 calcinada utilizando a sílica R
R-HMCM-22	Zeólita MCM-22 acidificada utilizando a sílica R
$Ce_{0,05}/R$	Sílica R impregnada com 5% de óxido de cério
$Ce_{0,05}/R$ -HMCM-22	Zeólita MCM-22 utilizando a sílica R, acidificada e impregnada com 5% de óxido de cério
$Ce_{0,1}/R$ -HMCM-22	Zeólita MCM-22 utilizando a sílica R, acidificada e impregnada com 10% de óxido de cério

Fonte: Autora (2022).

## 5.5 Caracterização dos materiais obtidos

Nesta seção estão apresentadas as técnicas de caracterização físico-química para os materiais obtidos.

### 5.5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Essa técnica é empregada para verificar as mudanças ocasionadas pelo aquecimento nas substâncias. As amostras foram colocadas em um cadinho, passando por um fluxo de gás, na qual acompanha a perda de massa com uma microbalança sensível em  $\mu\text{g}$ , possibilitando identificar mudanças de fases associadas as perdas de massa que ocorrem em diferentes temperaturas. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico *TA Instruments*, modelo Q50, com razão de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de ar entre as temperaturas de 25 e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.5.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A análise foi realizada para a determinação do grau de pureza da sílica obtida após a calcinação da casca de arroz. A análise foi realizada em um equipamento *Bruker* modelo S2 Ranger, utilizando uma radiação de Pd, com detector Silicon Drift, operando em 50 W, com voltagem de 50 kV e intensidade máxima de 2 mA.

### 5.5.3 Difratometria de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas das amostras foram determinadas por difração de raios X utilizando o equipamento *Bruker* modelo *D2 Phaser* operando a 35 kV com filtro de radiação  $\text{Cu-K}\alpha_1$ . Essa técnica tem como objetivo identificar as fases cristalinas presentes no material e detalhes sobre sua estrutura e tamanho de partículas. As amostras foram maceradas e inseridas em um porta amostra. Na sequência, a amostra foi comprimida e analisada na faixa de  $2\theta = 5$  a  $50^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$ . Os difratogramas foram comparados e analisados pelos padrões reportados nas fichas cristalográficas da base de dados *Powder Diffraction File™* (PDF 4 - Minerals) do *International Centre for Diffraction Data (ICDD®)*.

### 5.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foram realizadas para identificar compostos e investigar a composição presente na superfície do catalisador. As análises foram realizadas usando o modo de reflexão total atenuada e os espectros registrados com número de onda variando de 500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , pelo equipamento *PerkinElmer* modelo *FT-IR Spectrometer Frontier*. As amostras foram pastilhadas com brometo de potássio (KBr), sendo a proporção de 8% para 0,003 gramas da amostra. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

### 5.5.5 Fisissorção de $\text{N}_2$ sob baixa temperatura

A análise foi realizada no equipamento *Micromeritics* modelo *ASAP 2010* foram obtidas a  $-196^\circ\text{C}$  em uma faixa de pressão relativa  $p/p^0$  de 0,0 até 1,0. A técnica de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  tem o objetivo de analisar a área específica, o volume de microporos e distribuição de tamanho de poros. Realizou-se um pré-tratamento sob vácuo da amostra à  $300^\circ\text{C}$  durante 12 horas para remover a umidade e impurezas adsorvidas na superfície. Para a determinação da área específica e o volume de microporos, foi utilizada

a metodologia de BET e o método de *t-plot*. Para a obtenção da distribuição do tamanho de poros foi utilizado o método de DFT.

#### 5.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura pelo equipamento *JEOL* modelo 6060 operando a 15 kV. As análises possuem como objetivo a obtenção da morfologia dos materiais. As amostras foram dispersas em uma fita dupla de carbono, metalizadas, em seguida, analisadas utilizando um detector de elétrons secundários (para a amostra da FIG 14) e utilizou-se um detector de energia dispersiva (EDS) para o restante das amostras.

#### 5.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução pelo equipamento *Philips* modelo *CM 120* com filamento  $\text{LaB}_6$  operando a 120 kV. Foram realizadas utilizando alguns miligramas das amostras, em forma de pó, sendo dispersas em hexano e tratadas em ultrassom por 30 minutos. Com o auxílio de uma pipeta *Pasteur*, uma gota da suspensão foi adicionada ao *grid*, evaporada durante 24 horas e analisada. As imagens permitiram verificar o tamanho e distribuição de partículas e o sistema de poros da zeólita, com base nas informações sobre os feixes transmitidos e espalhados pela amostra.

#### 5.5.8 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis

A técnica foi utilizada para determinar o estado das espécies de cério formadas após o procedimento de impregnação nas zeólitas e na sílica da casca de arroz. As análises foram realizadas no equipamento *Varian* modelo *CARY 5000* e para obtenção dos espectros utilizou-se comprimentos de onda situados na faixa de 200 a 800 nm.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

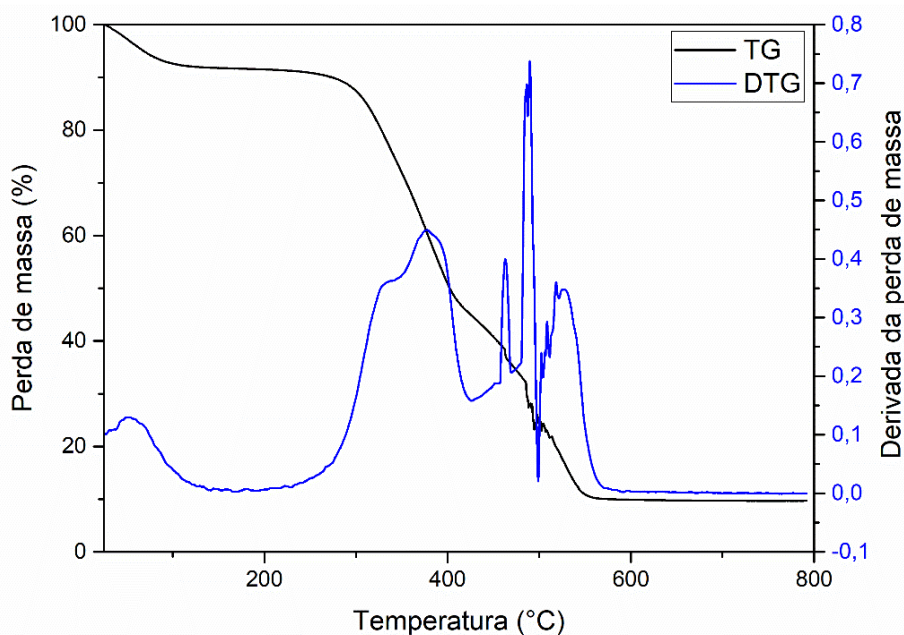
Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes a caracterização das amostras da casca de arroz (RS) e da sílica proveniente da casca de arroz (R), do precursor zeolítico lamelar (R-MCM-22P) e da zeólita calcinada e acidificada (R-HMCM-22) obtida a partir do uso da sílica da casca de arroz (R).

Além disso, são apresentados os resultados dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida: sílica da casca de arroz com 5% de óxido de cério ( $\text{Ce}_{0,05}/\text{R}$ ); zeólita MCM-22, acidificada e com 5% de óxido de cério ( $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ ) e zeólita MCM-22, acidificada e com 10% de óxido de cério ( $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$ ).

### 6.1 Caracterização físico-química dos materiais obtidos

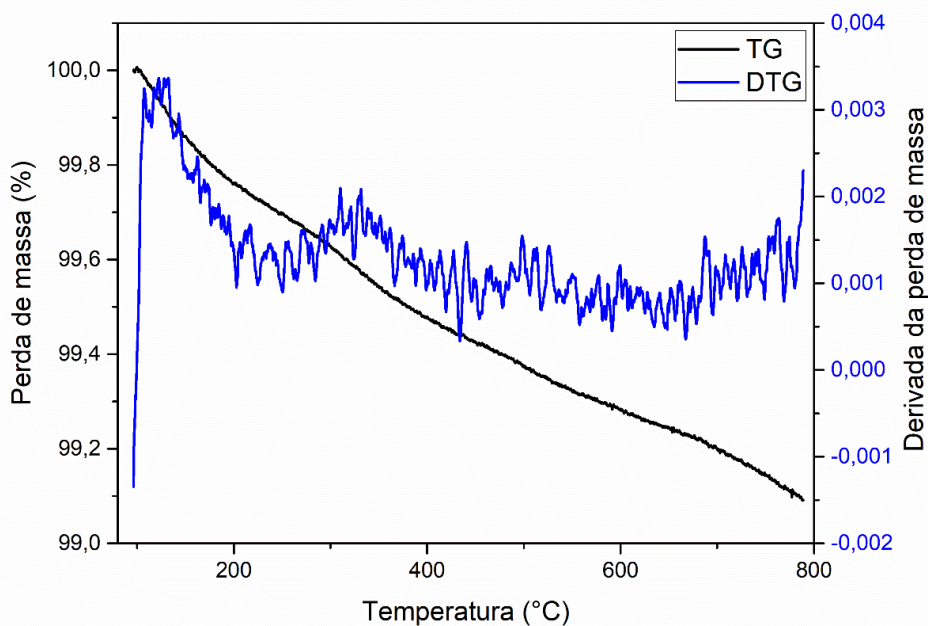
- Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para determinar as perdas de massa da amostra de casca de arroz (RS), realizou-se a análise termogravimétrica, apresentada na FIG 8. Por meio da derivada da perda de massa (DTG) foi observada a existência de três eventos principais. O primeiro evento, ocorre em temperaturas de 25–120 °C (perda de 7,5%), o qual é referente à perda de água fisicamente adsorvida. O segundo e maior evento, entre 120–500 °C (perda de 67%), é referente à decomposição da matéria orgânica, constituída basicamente de lignina e celulose. O terceiro evento, em temperaturas acima de 500 °C (perda de 16%), é referente à desidroxilação dos grupos silanóis da sílica e decomposição da matéria orgânica não oxidada em temperaturas inferiores. A casca de arroz apresentou uma perda de massa total de 90,5%, indicando que os 9,5% restante é composto de óxidos inorgânicos de silício, além de outros óxidos presentes como impurezas [61].



**Figura 8:** Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a amostra RS. Fonte: Autora (2022).

A análise de TG da sílica da casca de arroz (R) obtida após a calcinação é demonstrada na FIG 9. Observa-se uma perda de massa total relativamente baixa, 0,90%, quando comparada com as perdas obtidas da casca de arroz. Isso indica que o conteúdo orgânico foi removido com sucesso após a calcinação a 600 °C. Além disso, a análise da DTG confirma que o maior evento ocorre em temperaturas abaixo de 120 °C, o qual é referente à água fisicamente adsorvida [61].

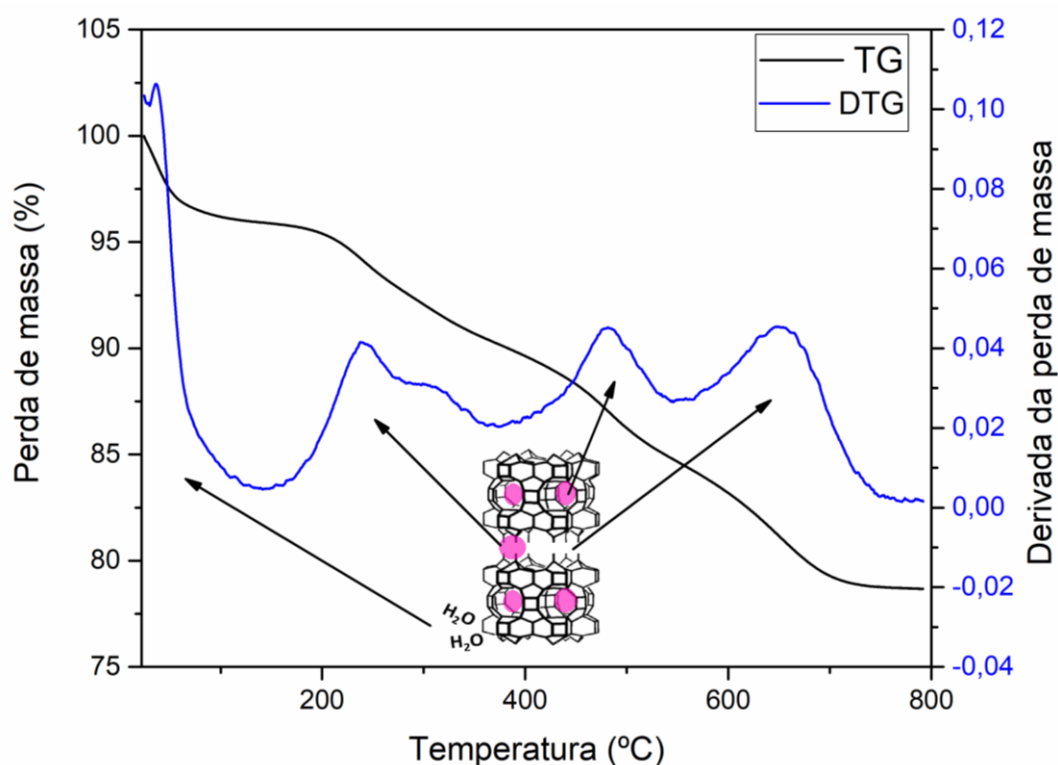


**Figura 9:** Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a sílica da casca de arroz (R) após a calcinação. Fonte: Autora (2022).



A curva de TG do precursor zeolítico lamelar da zeólita R-MCM-22P é apresentada na FIG 10. A amostra apresentou uma perda de massa total de 21,3%. Pela análise da DTG observa-se quatro eventos distintos. O primeiro evento, entre temperaturas de 25–120 °C (perda de 4,12%), associado à eliminação de água fisicamente adsorvida. O segundo evento, entre as temperaturas de 120–400 °C (perda de 5,69%), referente à eliminação das moléculas de HMI ocluídas nos canais bidirecionais da zeólita. O terceiro evento, entre temperaturas de 400–550 °C (perda de 5,43%), referentes à eliminação das moléculas de HMI ocluídas nos canais sinusoidais da zeólita. Por fim, a perda acima de 550 °C (perda de 6,09%), atribuído à desidroxilação dos grupos silanóis localizados na superfície das lamelas zeolíticas. Sendo que as esferas circulares em rosa na FIG 10, representam a HMI nos poros da zeólita [62,63].

Uma vez que as perdas de massa indicam que as moléculas de ADE estão ocluídas nos canais microporosos da zeólita, estes resultados são um indicativo prévio de que a síntese da zeólita R-HMCM-22 empregando sílica da casca de arroz foi realizada com sucesso.



**Figura 10:** Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para o precursor zeolítico lamelar R-MCM-22P sintetizado com a sílica obtida da casca de arroz (R). Fonte: Autora (2022).

- Fluorescência de raios X (FRX)

Uma vez que a sílica proveniente da casca de arroz pode apresentar impurezas de outros óxidos metálicos (sódio, cálcio, alumínio, magnésio, manganês, etc.), a análise de FRX foi realizada para determinar a porcentagem de sílica da amostra R. A TAB 2, revela que a sílica apresenta uma porcentagem mais elevada (92,5%) quando comparadas aos outros óxidos presentes.

**Tabela 2:** Composição química da amostra R.

Óxido	Porcentagem (%)
SiO <sub>2</sub>	92,52
K <sub>2</sub> O	1,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,87
MgO	1,7
CaO	0,78
SO <sub>3</sub>	0,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22
Cl	0,17
MnO	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
ZnO	0,02

Fonte: Autora (2022).

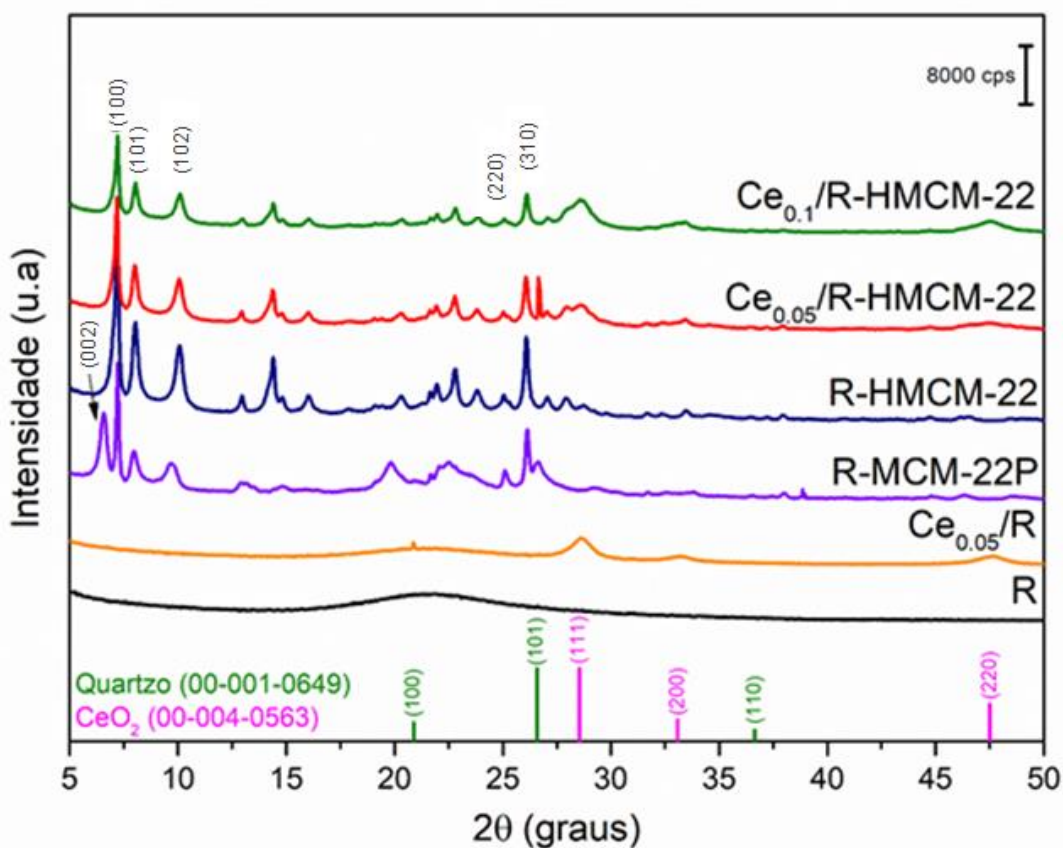
- Difractometria de raios X (DRX)

A FIG 11 apresenta os resultados de DRX dos materiais obtidos. A sílica da casca de arroz (R) apresentou uma elevação no *background* em  $2\theta = 15-30^\circ$  indicando seu caráter amorfo após a calcinação da casca de arroz a  $600^\circ\text{C}$ . O padrão de DRX do precursor (R-MCM-22P) apresentou as reflexões (002), (100), (101), (102), (220) e (310) as quais são típicas de precursores zeolíticos lamelares de topologia MWW [63]. Após a calcinação do precursor, a zeólita R-HMCM-22 não apresentou a reflexão (002), confirmando o caráter tridimensional da zeólita formada. As reflexões coincidem com as reportadas pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA) para este tipo de topologia [65].

O padrão de DRX da sílica após impregnação de óxido de cério (Ce<sub>0,05</sub>/R), apresentou três reflexões largas em ângulos  $2\theta = 28,5; 33,1$  e  $47,6^\circ$ , referentes aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, os quais são característicos da fase cúbica de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), de acordo com o padrão de referência (00-004-0563) da base de dados

*Powder Diffraction File™* (PDF 4 - Minerals) do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD®). O alargamento destas reflexões infere que pequenas partículas da fase foram formadas. Além disso, foi observada a presença de uma reflexão de baixa intensidade em ângulos de  $2\theta = 20,8^\circ$  referente ao plano (100) e associado à fase hexagonal de quartzo, de acordo com o padrão de referência (00-001-0649). Sugere-se que esta fase foi formada após a etapa de impregnação, na etapa de calcinação a  $600^\circ\text{C}$ .

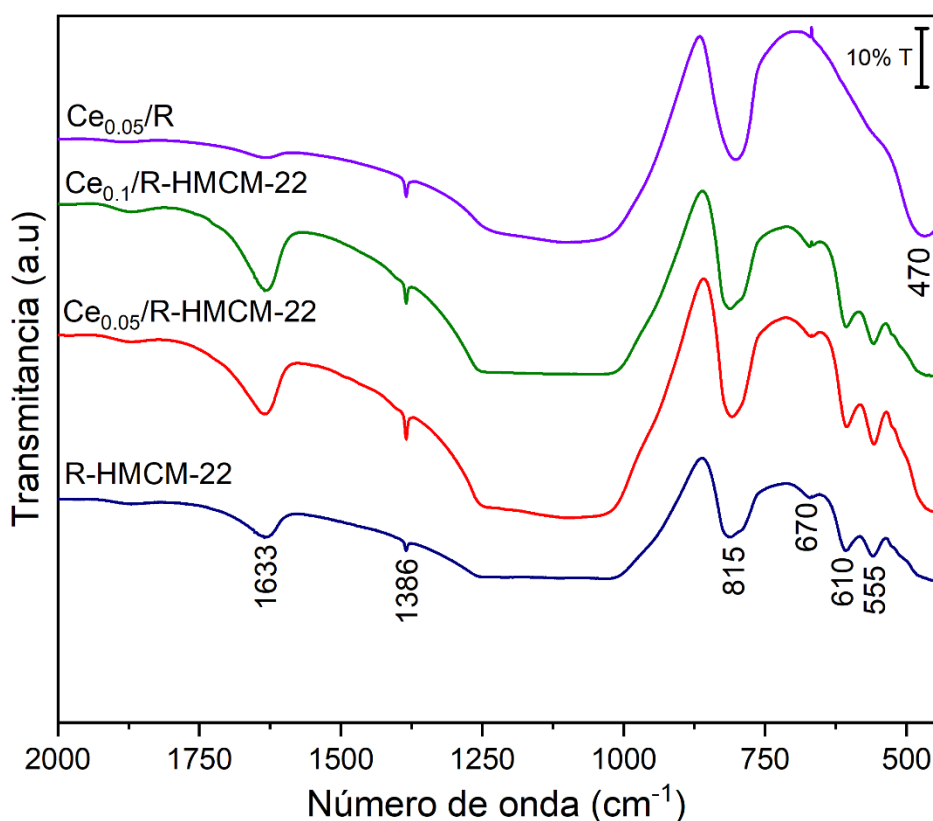
A presença das três reflexões características da fase de óxido de cério também estão presentes no catalisador  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ . Observa-se também o surgimento de uma nova reflexão em  $2\theta = 25,5^\circ$ , referente ao plano (101) da fase de quartzo, formada após a impregnação, na etapa de calcinação a  $600^\circ\text{C}$ . O padrão de DRX do catalisador  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  também exibe estas três reflexões referentes a fase de óxido de cério, as quais apresentam maior intensidade devido ao maior teor de metal impregnado.



**Figura 11:** Difratoformas de raios X dos materiais: R,  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R}$ , R-MCM-22P, R-HMCM-22,  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ ,  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  e dos padrões de referência do quartzo e  $\text{CeO}_2$ . Fonte: Autora (2022).

- Espectroscopia de infravermelho (IV)

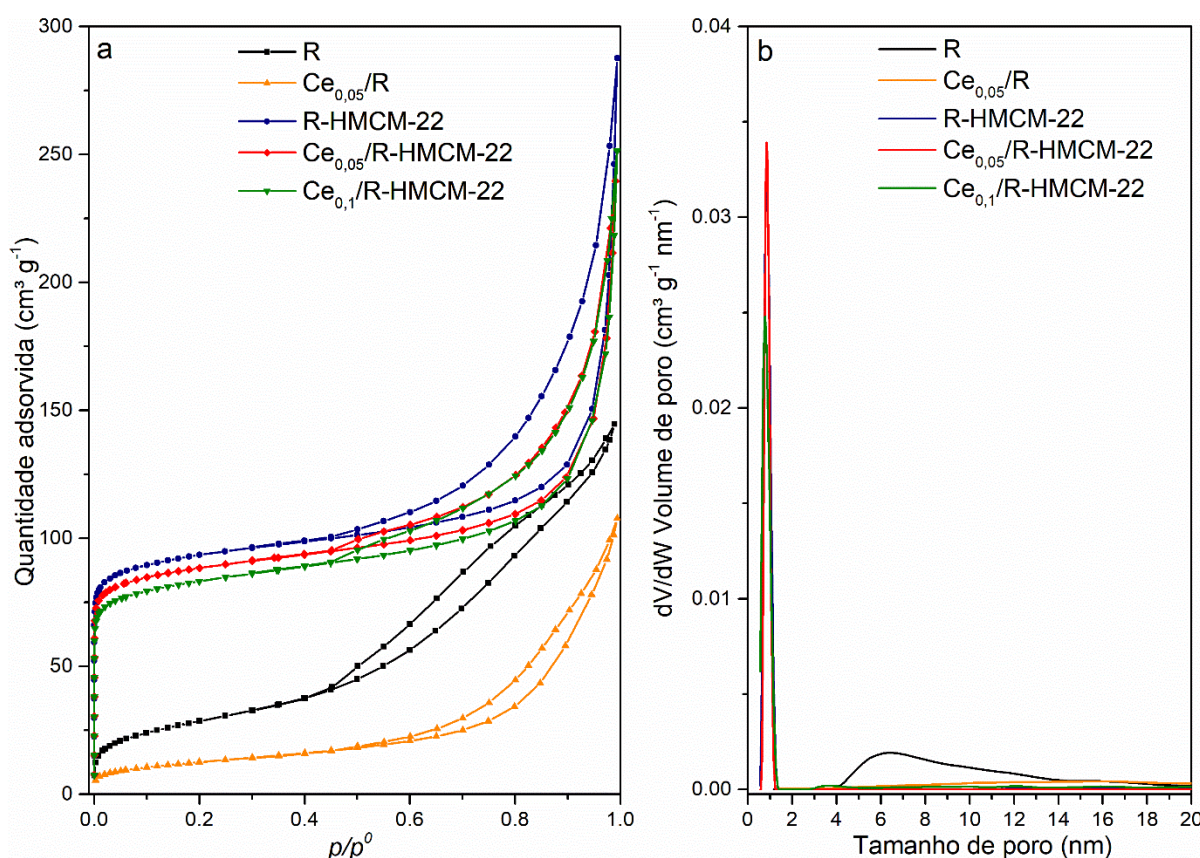
A FIG 12 apresenta os espectros de infravermelho dos materiais obtidos. Observa-se que os espectros das amostras R-HMCM-22,  $Ce_{0,05}/R$ -HMCM-22 e  $Ce_{0,1}/R$ -HMCM-22 apresentam bandas em 610 e 555  $cm^{-1}$  as quais estão associadas às vibrações reticulares dos anéis duplos de seis membros que conectam as semicavidades da estrutura zeolítica MWW [61]. A banda em 815  $cm^{-1}$  é atribuída à vibração O-Si-O, a qual também está presente na amostra  $Ce_{0,05}/R$ . Todas as amostras apresentaram uma larga banda na região 1000–1250  $cm^{-1}$ , a qual provavelmente, é formada pela sobreposição da banda em 1090  $cm^{-1}$  à qual está associada aos modos de vibração internos das ligações T-O nos tetraedros  $TO_4$  (aonde T = Si e Al). Em 1230  $cm^{-1}$  é referente às vibrações de estiramento simétricos e assimétricos das ligações T-O-T (aonde T = Si e Al) [66]. A banda em 1633  $cm^{-1}$  é atribuída à deformação –OH a qual é mais pronunciada nas zeólitas comparada à sílica de partida. A banda em 1386  $cm^{-1}$  é associada ao modo de torção e abano das ligações  $CH_2$ , provavelmente, provenientes de algum tipo de contaminação no preparo e realização da análise.



**Figura 12:** Espectros de infravermelho dos materiais: R,  $Ce_{0,05}/R$ , R-MCM-22P, R-HMCM-22,  $Ce_{0,05}/R$ -HMCM-22,  $Ce_{0,1}/R$ -HMCM-22. Fonte: Autora (2022).

- Fisissorção de  $N_2$  sob baixas temperaturas

A FIG 13(a) apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  dos materiais obtidos. Tanto a sílica de partida (R) e a sílica impregnada com óxido de cério ( $Ce_{0,05}/R$ ) apresentaram um perfil de isoterma do tipo II, característica de sólidos não porosos ou macroporosos, de acordo com a classificação da IUPAC [62]. Foi observado um aumento na quantidade de  $N_2$  adsorvida em  $p/p^0 > 0,5$ , o qual é um indicativo de adsorção em multicamadas e mesoporosidade interpartícula. A distribuição de tamanhos de poros apresentada na FIG 13(b) confirma que a amostra (R) apresenta porosidade na região de mesoporos de 4–14 nm. Após a impregnação com óxido de cério, foi observado uma diminuição na distribuição de mesoporos, a qual é um indício de que as partículas de óxido de cério foram depositadas nestes mesoporos. A TAB 3, exibe os resultados de área específica ( $A_{BET}$ ) e volume de microporos ( $V_{micro}$ ) dos materiais. Foi observada uma diminuição na  $A_{BET}$  após impregnação de óxido de cério na sílica,  $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , indicando que o metal foi depositado na superfície da sílica.



**Figura 13:** (a) Isotermas de adsorção-dessorção e (b) distribuição de tamanho de poros para os materiais: R,  $Ce_{0,05}/R$ , R-HMCM-22,  $Ce_{0,05}/R$ -HMCM-22 e  $Ce_{0,1}/R$ -HMCM-22. Fonte: Autora (2022).

Os materiais R-HMCM-22, Ce<sub>0,05</sub>/R-HMCM-22 e Ce<sub>0,1</sub>/R-HMCM-22 apresentaram isotermas do tipo I em baixas pressões  $p/p^0 < 0,4$ , as quais são típicas de materiais microporosos segundo a classificação da IUPAC [67]. O aumento na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido em maiores pressões  $p/p^0 > 0,5$  indica a presença de mesoporosidade interpartícula nas zeólitas sintetizadas. A FIG 13(b) revela que todos os materiais zeolíticos apresentaram poros na região de microporos (< 2 nm).

Sobre as propriedades texturais das zeólitas sintetizadas (TAB 3), foi observada uma diminuição da A<sub>BET</sub> após a impregnação com o óxido de cério, de 361 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 341 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, indicando deposição da fase de óxido de cério na superfície da estrutura zeolítica. Ambos os materiais R-HMCM-22 e Ce<sub>0,05</sub>/R-HMCM-22 apresentaram o mesmo volume de microporos ( $V_{\text{micro}} = 0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) o qual é um indício da deposição da fase cristalina de cério na superfície externa da zeólita. No entanto, o aumento do teor de óxido cério (Ce<sub>0,1</sub>/R-HMCM-22) conduziu a uma discreta diminuição no  $V_{\text{micro}} = 0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  no catalisador Ce<sub>0,1</sub>/R-HMCM-22, indicando que o aumento do teor de óxido de cério conduziu a uma deposição parcial da fase cristalina de CeO<sub>2</sub>, ou provavelmente, o depósito de íons de Ce<sup>3+</sup> no interior dos canais microporosos da zeólita. Além disso, outra possibilidade é a deposição de nanopartícula ou *clusters* na entrada dos canais microporosos, as quais dificultam o acesso das moléculas de N<sub>2</sub> no interior dos canais microporosos.

**Tabela 3:** Valores de área superficial específica (A<sub>BET</sub>) e volume de microporos (V<sub>micro</sub>) dos materiais.

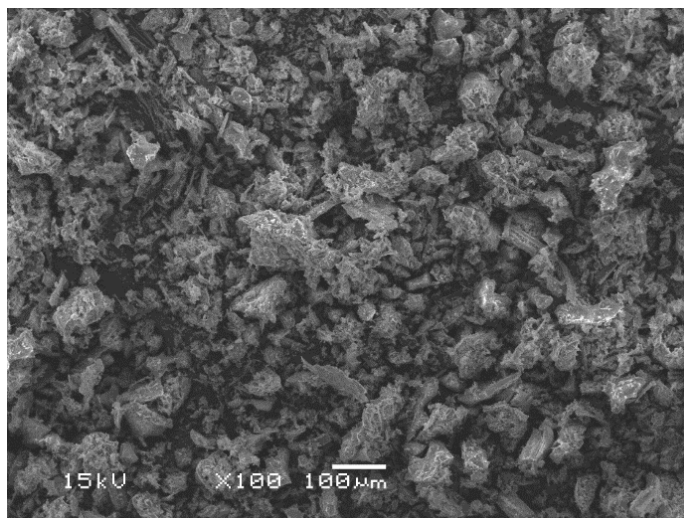
<b>Materiais</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
R	105	0
Ce <sub>0,05</sub> /R	46	0
R-HMCM-22	361	0,10
Ce <sub>0,05</sub> /R-HMCM-22	341	0,10
Ce <sub>0,1</sub> /R-HMCM-22	319	0,09

Fonte: Autora (2022).

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento químico elementar dos catalisadores suportados na zeólita

Para determinação da morfologia e do tamanho de partículas da sílica da casca de arroz (R), a análise por MEV foi realizada em magnificações de 100x. Assim, observa-se

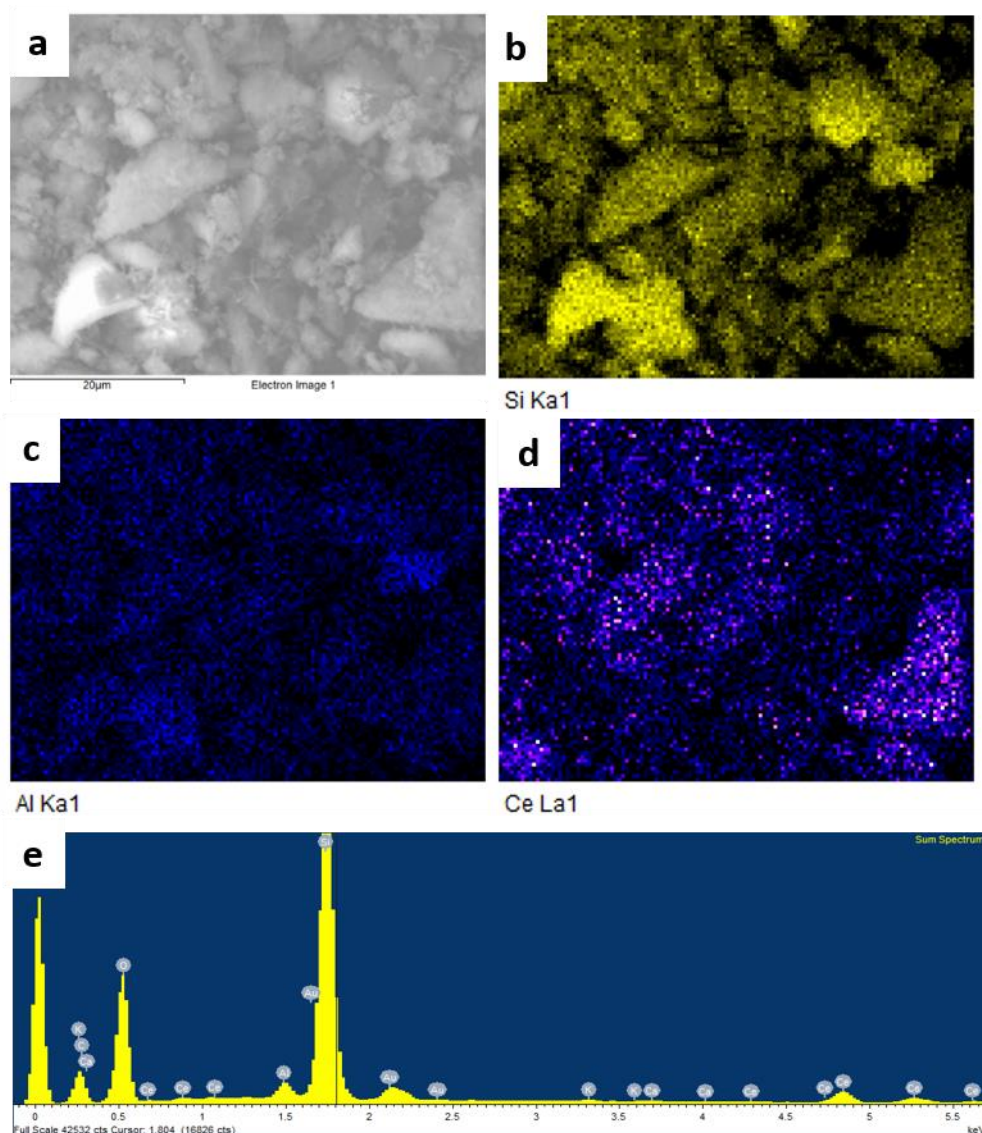
na FIG 14, que a sílica derivada da casca de arroz apresenta partículas com morfologia aparentemente fibrosa e hábitos não regulares e com tamanhos entre 10 e 200  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14:** Microscopia eletrônica de varredura da amostra R. Fonte: Autora (2022)

A FIG 15 apresenta a imagem de MEV do catalisador  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  com os respectivos mapeamentos elementares para Si (amarelo), Al (azul) e Ce (roxo). Na FIG 15(a), observa-se partículas grandes de aproximadamente 18  $\mu\text{m}$ , as quais são formadas pela aglomeração de partículas menores. Em relação ao mapeamento elementar, observa-se que o elemento Si é mais pronunciado, uma vez que a matriz da amostra contém silício em maior proporção ( $\text{Si}/\text{Al} = 25$ ), seguida de alumínio. Em relação ao cério, observa-se que o mesmo se encontra depositado de forma homogênea sobre as todas as partículas. Considerando o caráter semi-quantitativo da técnica de EDS, o teor de Ce estimado foi de 1,9%, o qual foi inferior ao valor teórico.

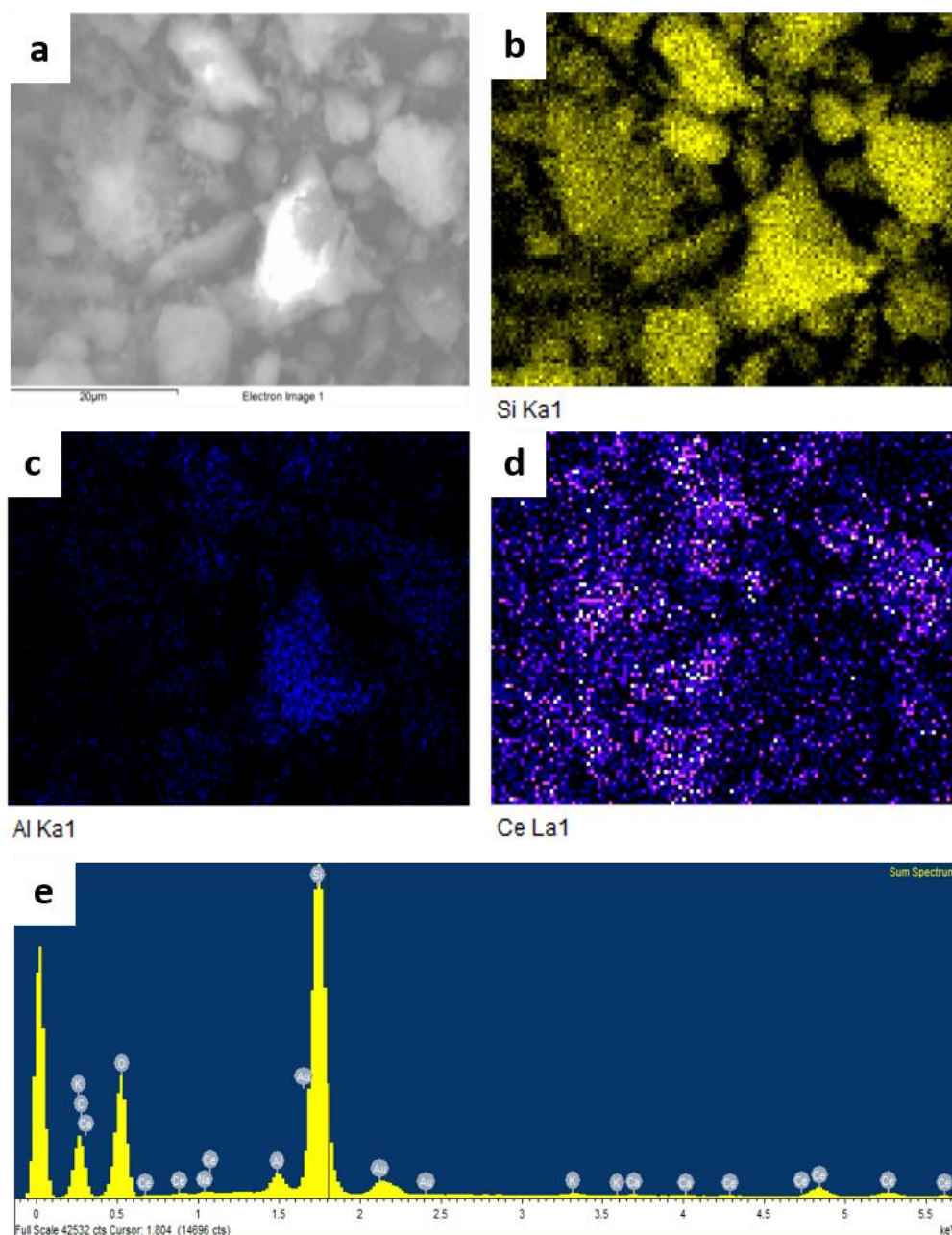




**Figura 15:** Imagens do MEV em (a) do catalisador de  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  com os respectivos mapeamentos químicos elementares em (b) para Si (amarelo), (c) para o Al (azul), (d) para o Ce (roxo) e em (e) o espectro de EDS. Fonte: Autora (2022).

A FIG 16 exibe a imagem de MEV do catalisador  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  com os respectivos mapeamentos químicos elementares para Si (amarelo), Al (azul) e Ce (roxo). Semelhante à amostra  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ , observa-se aglomerados de partículas com diferentes tamanhos. Em relação à distribuição de cério, observa-se regiões de partículas com deposição menos homogênea quando comparada à amostra  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ . Isto evidencia que o aumento do teor do metal pode conduzir a efeitos de aglomeração e sinterização das partículas. O teor de Ce estimado pela técnica foi de 3,1%, o qual é inferior ao valor teórico.



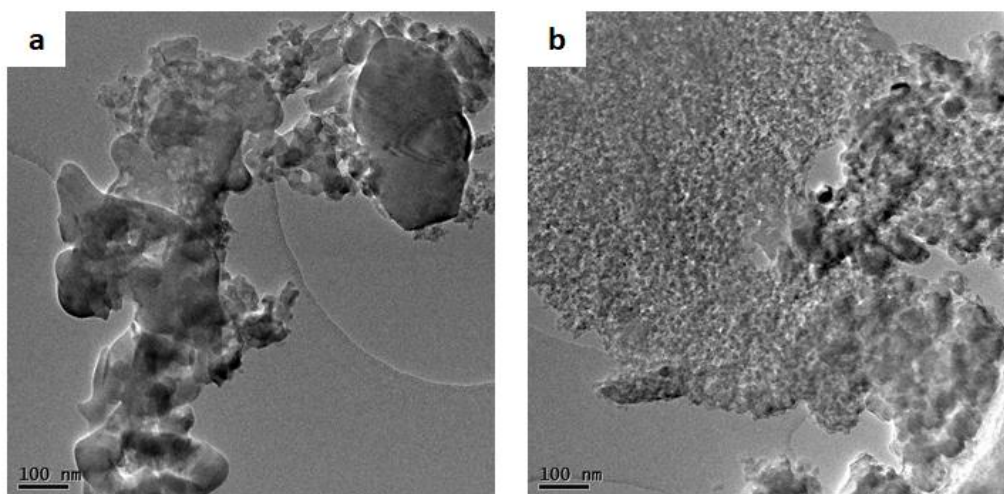


**Figura 16:** Imagens do MEV em (a) do catalisador de  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  com os respectivos mapeamentos químicos elementares em (b) para Si (amarelo), (c) para o Al (azul), (d) para o Ce (roxo) e em (e) o espectro de EDS. Fonte: Autora (2022).

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

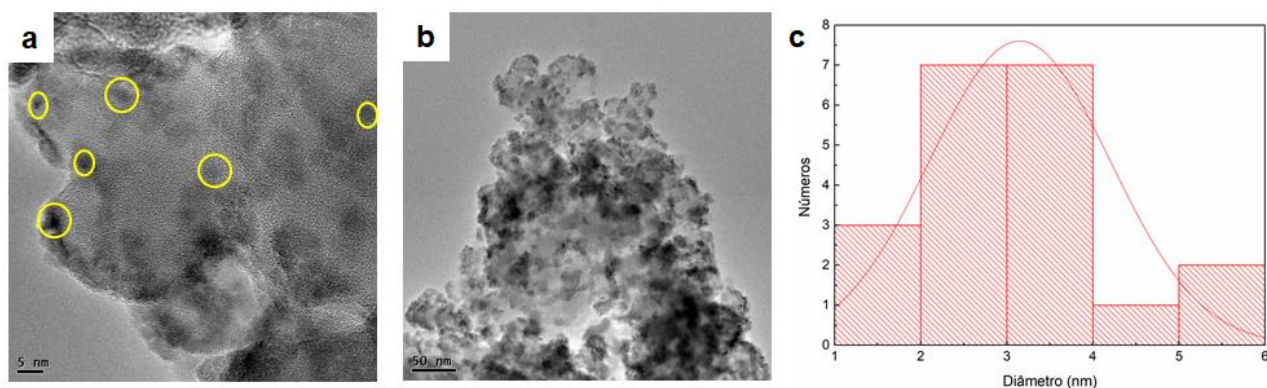
A FIG 17 apresenta a análise de MET da sílica obtida após a calcinação da casca de arroz (R). Foi observado que as partículas não apresentam morfologias homogêneas e hábitos que se repetem, confirmando o caráter amorfo do material. Também são observadas partículas que apresentam regiões mais claras (menos densas), as quais evidenciam a presença de mesoporos rasos na superfície das partículas, e que corroboram

com os resultados de distribuição de tamanhos de poros obtidos por meio das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ .



**Figura 17:** Microscopia eletrônica de transmissão da amostra R (a) e (b) de 100 nm. Fonte: Autora (2022).

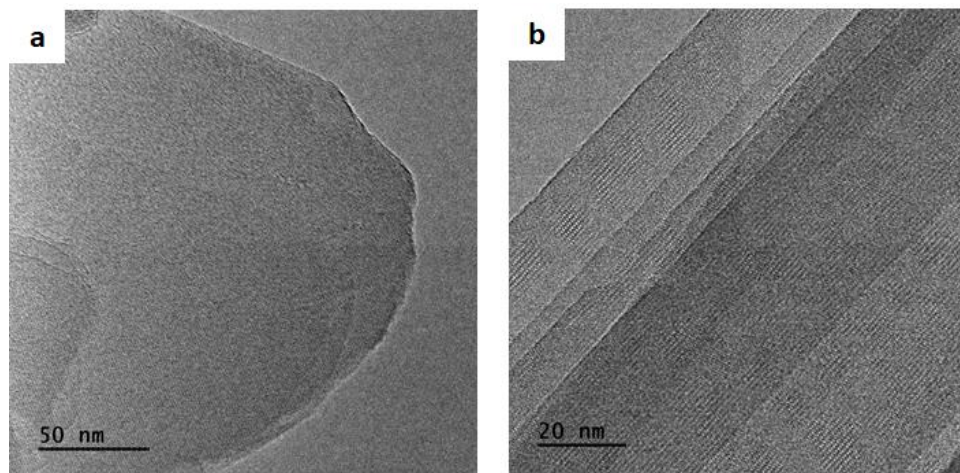
A FIG 18, exibe as imagens de MET para o catalisador  $Ce_{0,05}/R$ . Em ambas as imagens se observa regiões mais escuras resultantes do espalhamento coerente e referentes às partículas de óxido de cério depositadas na superfície. Além disso, percebe-se que o tamanho das partículas é similar ao tamanho da escala da FIG 18(a) de 5 nm. Isto confirma que nanopartículas foram formadas. Além disso, a FIG 18(b) confirma que as nanopartículas se encontram dispersas sobre toda a superfície da sílica. A FIG 18(c), apresenta o histograma obtido a partir das medidas dos tamanhos das partículas de óxido de cério realizadas, na FIG 18(a), a qual apresentou maior número de partículas com tamanhos de aproximadamente 3-4 nm.



**Figura 18:** Imagens de MET do catalisador  $Ce_{0,05}/R$  em (a) de 5 nm (b) de 50 nm e em (c) o histograma da amostra. Fonte: Autora (2022).

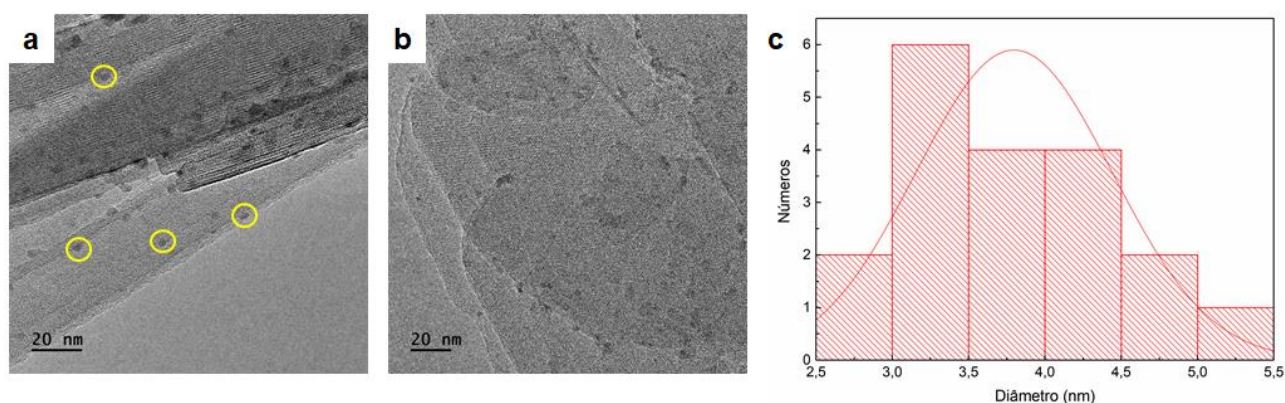


A FIG 19 exibe as imagens da MET da zeólita R-HMCM-22. A FIG 19(a) demonstra a estrutura lamelar do material observada ao longo do plano ab, enquanto que a FIG 19(b) exibe o empilhamento lamelar ao longo do plano c formado pelas finas placas zeolíticas de estrutura MWW.



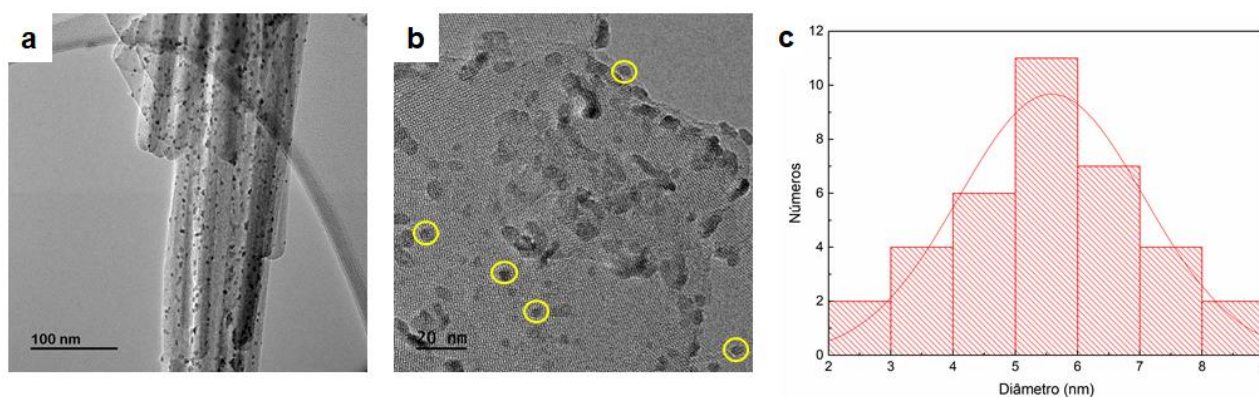
**Figura 19:** Imagens de MET da amostra R-HMCM-22 ao longo do plano ab (a) e c (b). Fonte: Autora (2022).

A FIG 20 exibe as imagens de MET do catalisador  $Ce_{0,05}/R-HMCM-22$ . Observa-se que as nanopartículas de óxido de cério, de formato esférico, estão depositadas de forma homogênea sobre a superfície da zeólita ao longo do plano c (FIG 20(a)) e ao longo do plano ab (FIG 20(b)). Além disso, a FIG 20(b) demonstra que a deposição das nanopartículas ocorre, preferencialmente, nas regiões de contorno e borda das partículas da zeólita, as quais são regiões com maiores defeitos e, conseqüentemente, de maior energia. A FIG 20(c), apresenta o histograma obtido a partir das medidas dos tamanhos das partículas de óxido de cério realizadas na FIG 20(a), a qual apresentou maior número de partículas com tamanhos de aproximadamente 3 nm.



**Figura 20:** Imagens de MET do catalisador  $Ce_{0,05}/R-HMCM-22$  ao longo do plano c (a) e ab (b) e (c) o histograma da amostra. Fonte: Autora (2022).

A FIG 21 apresenta as imagens de MET do catalisador  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$ . Observa-se um aumento na quantidade de nanopartículas sobre a superfície da zeólita, as quais estão associadas ao maior teor metálico na amostra quando comparado ao catalisador  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ . Na FIG 21(b) é observada que as nanopartículas apresentam tamanhos maiores quando comparados à amostra  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  (FIG 20(b)), a qual é um indicativo que o aumento do teor metálico também conduz a efeitos de sinterização e aglomeração de partículas. A FIG 21(c), apresenta o histograma obtido a partir das medidas dos tamanhos das partículas de óxido de cério realizadas na FIG 21(b), a qual apresentou maior número de partículas com tamanhos de aproximadamente 6 nm.



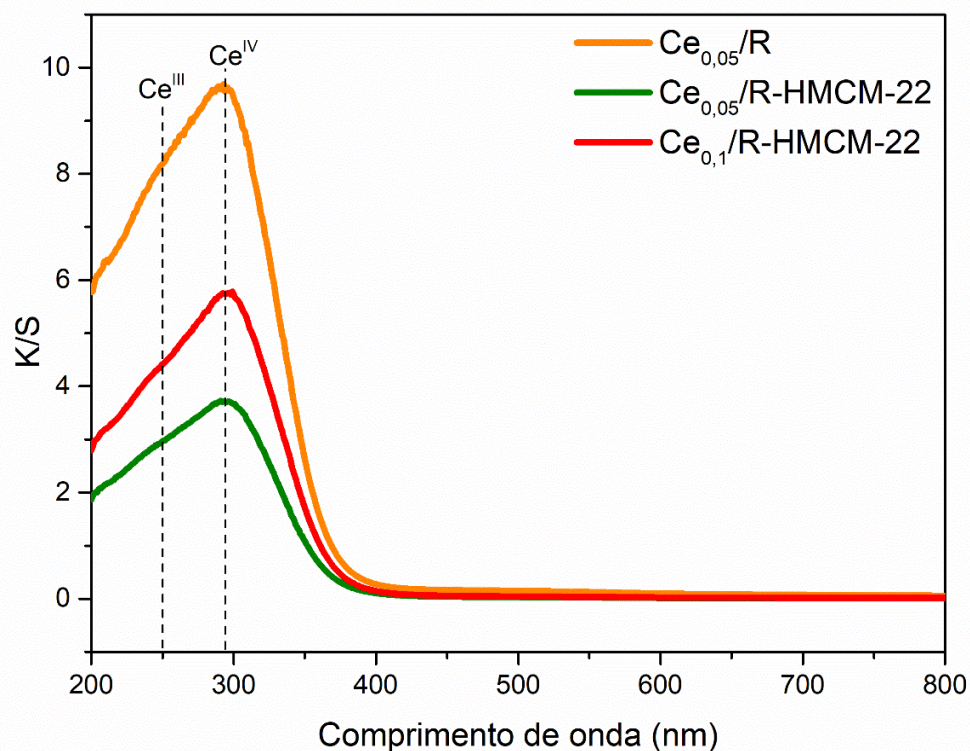
**Figura 21:** Imagens do MET do catalisador  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  ao longo do plano c (a) e ab (b) em (c) o histograma da amostra. Fonte: Autora (2022).

A partir dos resultados dos histogramas, é observado que o tamanho das partículas de óxido de cério é influenciado pelo tipo de suporte utilizado e pelo teor de metal impregnado. O tamanho das partículas diminuiu na zeólita  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  (3 nm) se comparada à sílica  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  (3-4 nm). A hipótese levantada é que a presença das supercavidades de 12 MR na superfície da zeólita impediu a agregação excessiva das partículas. O aumento do teor de metal ( $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$ ) conduziu a um aumento no tamanho de partículas (6 nm), ocasionados, provavelmente, pelos fenômenos de agregação e sinterização das partículas de óxido de cério.

- Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis

Para avaliar o estado das espécies de óxido de cério presentes nos catalisadores sintetizados, análises de espectroscopia refletância difusa UV-Vis foram realizadas. Os espectros são apresentados na FIG 22. Todos os catalisadores apresentaram uma ampla

banda de absorção em cerca de 300 nm, a qual sugere-se a presença de  $\text{Ce}^{4+}$ . Além disso, os catalisadores evidenciam um ombro em cerca de 250 nm, sendo essa uma região atribuída a presença de íons de cério  $\text{Ce}^{3+}$  [27].



**Figura 22:** Espectros de reflectância difusa (ERD) na região do UV-Vis para os catalisadores  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$ ,  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  e  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R}$ . Fonte: Autora (2022).

## 7 CONSIDERAÇÕES

Diante dos resultados obtidos, foi possível realizar as seguintes considerações:

Por meio da análise da casca de arroz por TG, foi observado que a eliminação da matéria orgânica ocorre em temperaturas de até 600 °C. Observou-se também que cerca de 9,5% da casca de arroz (RS) corresponde aos óxidos inorgânicos formados.

Por meio da análise de TG da amostra obtida após a calcinação da casca de arroz (RS) em mufla a 600 °C, não foram observadas perdas de massa referentes à decomposição da matéria orgânica, o que indica que a calcinação decompõe a matéria orgânica de forma completa. Além disso, por meio da análise de FRX foi observado que o material apresenta a sílica em teor majoritário (92,52%), além de outros óxidos inorgânicos presentes como impurezas. A análise de MEV revelou que a sílica da casca de arroz (R) apresenta partículas de diferentes tamanhos e morfologia do tipo fibrosa. Já o padrão de DRX da sílica obtida após a calcinação da casca de arroz (RS) revelou que a mesma se encontra na forma amorfa.

Por meio da utilização da sílica amorfa proveniente da casca de arroz, foi possível obter precursores zeolíticos lamelares característicos da zeólita MCM-22 (R-MCM-22P). A análise de TG do precursor revelou perdas de massa associadas à decomposição do ADE ocluído nos sistemas de poros do material, confirmando de forma prévia que a formação do precursor zeolítico lamelar ocorreu. Os padrões de DRX do precursor e da zeólita calcinada revelaram que os materiais apresentaram pureza de fase, além da presença de reflexões típicas de zeólitas de topologia MWW, confirmando o sucesso da síntese. A análise de infravermelho (IV), também comprovou que a estrutura zeolítica foi formada, uma vez que às vibrações em 555  $\text{cm}^{-1}$  e 610  $\text{cm}^{-1}$ , características dos anéis duplos de 6 membros foram observadas em todas as amostras de zeólita. A zeólita sintetizada apresentou valores de área específica de 361  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e volumes de poros de 0,10  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , os quais foram superiores aos valores de área específica da sílica da casca de arroz, com 105  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e volume de poros de 0  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

Após a impregnação de óxido de cério nos materiais, foi observada a presença das reflexões características de óxido de cério com sistema cristalino cúbico. Observou-se também que, após o procedimento de impregnação, fases mais estáveis de sílica foram formadas, sendo essas, associadas a formação de quartzo, nas amostras  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R}$  e  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  indicando que, as calcinações subsequentes à etapa de impregnação de óxido de cério, podem conduzir a formação desta fase. As zeólitas impregnadas, apresentaram valores inferiores de área específica quando comparadas à zeólita de partida, os quais sugerem que a deposição das espécies de óxido de cério ocorreu na superfície do

material. As análises microscópicas (MEV e MET) comprovaram que a distribuição das partículas foi homogênea na superfície dos materiais utilizados. Foi observado que o tamanho de partículas foi influenciado pelo tipo de suporte e pelo teor de metal impregnado. A zeólita  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R-HMCM-22}$  apresentou tamanhos de partículas de aproximadamente 3 nm, e menores se comparados à sílica  $\text{Ce}_{0,05}/\text{R}$ . O aumento do teor de metal impregnado conduziu a um aumento do tamanho de partículas na amostra  $\text{Ce}_{0,1}/\text{R-HMCM-22}$  para 6 nm. Quanto ao estado do cério, as análises de espectroscopia de reflectância difusa revelaram a presença de bandas associadas a espécies de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  e  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  presentes.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Carraro, PM, Benzaquén, TB, Eimer, GA. Eco-friendly synthesis of nanostructured mesoporous materials from natural source rice husk silica for environmental applications. *Environmental science and pollution research*. 2021;28(19):23707-23719.
- [2] Sudarsanam P, Peeters E, Makshina EV, Parvulescu VI, Sels BF. Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion. *Chemical society reviews*. 2019;48(8):2366-2421.
- [3] Schwanke A, Pergher S. Lamellar MWW-type zeolites: toward elegant nanoporous materials. *Applied sciences*. 2018;8(9):1-15.
- [4] Schwanke AJ, Díaz U, Corma A, Pergher S. Recyclable swelling solutions for friendly preparation of pillared MWW-type zeolites. *Microporous and mesoporous materials*. 2017;253:91-95.
- [5] Rao GR, Mishra BG. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bulletin of the catalysis society of India*. 2003;2:122-134.
- [6] Sahu P, Ganesh V, Sakthivel A. Oxidation of a lignin-derived-model compound: Isoeugenol to vanillin over cerium containing MCM-22. *Catalysis communications*. 2020;145:106099.
- [7] De Souza MF, Magalhães WLE, Persegil MC. Silica derived from burned rice hulls. *Materials research*. 2002;5:467-474.
- [8] Marizane K, Manhique A, Madivate C. Comparative study of the effect of ashes from rice husk, sugarcane bagasse and corn cob on mortar properties. *Asian journal of materials science*. 2020;12(1):1-8.
- [9] Zoubida L, Hichem B. The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5. In: Claudia maria simonescu. *Nanocrystals and nanostructures*. Editora: IntechOpen, Capítulo 3. 2018.
- [10] Widayat W, Annisa AN. Synthesis and characterization of ZSM-5 catalyst at different temperatures. In: *IOP Conference series: Materials science engineering*. 2017; 214:012032.
- [11] Přeč J, Pizarro P, Serrano DP, Čejka J. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chemical society reviews*. 2018;47(22):8263-8306.
- [12] Čejka J, Corma A, Zones S (Ed). *Zeolites and catalysis: Synthesis, reactions and applications*. Editora: Wiley-VCH: Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [13] Weitkamp J, Puppe L (Eds.). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Editora: Springer science & business media, 1999.
- [14] IZA-SC - Structure commission of the International zeolite association. Copyright © 2022.
- [15] Khaleque A, Alam MM, Hoque M. et al. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: a review. *Environmental advances*. 2020;2:100019.



- [16] Fernandes AC, Pires J. Adsorption of volatile organic compounds on zeolite L. *Journal of chemical & engineering data*. 2016;61(11):3890-3896.
- [17] Naqvi SR, Naqvi M. Catalytic fast pyrolysis of rice husk: Influence of commercial and synthesized microporous zeolites on deoxygenation of biomass pyrolysis vapors. *International journal of energy research*. 2018;42(3):1352-1362.
- [18] Li Y, Li, L, Yu J. Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*. 2017;3(6):928-949.
- [19] Schwanke AJ, Balzer R, Percher S. Microporous and mesoporous materials from natural and inexpensive sources. *From Natural and Inexpensive Sources*. In: Martínez L, Kharissova O, Kharisov B. (eds) *Handbook of Ecomaterials*. Springer, Cham. 2017.
- [20] Martínez SC, Pérez PJ. *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications*. 1<sup>o</sup> Ed: Editorial Universitat politècnica de valència. 2011.
- [21] Xu M, Mukarakate C, Robichaud DJ, Nimlos MR, Richards RM, Trewyn BG. Elucidating zeolite deactivation mechanisms during biomass catalytic fast pyrolysis from model reactions and zeolite syntheses. *Topics in catalysis*. 2015;59(1):73-85.
- [22] Gomes JF, Sachse A, Gregório JR, Bernardo-Gusmão K, Schwanke AJ. Sustainable synthesis of hierarchical mww zeolites using silica from an agro-industrial waste, rice husk ash. *Crystal growth & design*. 2020;20(1):178-188.
- [23] Leonowicz ME, Lawton JA, Lawton SI, Rubin MK. MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems. *Science*. 1994;264:1910-1913.
- [24] Rodrigues MG, Barbosa AS, Coriolano AC, Silva EF, Araujo AS. Evaluation of the acid properties of aluminosilicate MCM-22 material synthesized under static conditions. *Materials science poland*. 2015;33(1):131-136.
- [25] Sahu P, Eniyarppu S, Ahmed M, Sharma D, Sakthivel A. Cerium ion-exchanged layered MCM-22: preparation, characterization and its application for esterification of fatty acids. *Journal of porous materials*. 2017;25(4):999-1005.
- [26] Vinaches P, De Mello MS, Meneau F, Costa ICM, Morgado JR, Pergher S. Effect of mother liquor addition on (P) MCM-22 synthesis. *Microporous and mesoporous materials*. 2020;306:110370.
- [27] Roth WJ, Makowski W, Marszalek B, Michorczyk P, Skuza W, Gil B. Activity enhancement of zeolite MCM-22 by interlayer expansion enabling higher Ce loading and room temperature CO oxidation. *Journal of materials chemistry*. 2014;2(38):15722-15725.
- [28] Pergher SB, Corma A, Fornés V. Preparation and characterization of MCM-22 zeolite and its layered precursor. *Química Nova*. 2003;26(6):795-802.
- [29] Fontes MSB, Melo DMA, Costa CC. et al. Efeito de diferentes fontes de sílica nos parâmetros texturais da peneira molecular MCM-41. *Cerâmica*. 2016;62(361):85-90.
- [30] Zhang J, Li X, Liu J, Wang CA. Comparative study of MFI zeolite derived from different silica sources: synthesis, characterization and catalytic performance. *Catalysts*. 2019;9(1):1-13.

- [31] Rodrigues MG, Barbosa AS, Coriolano AC, Silva EF, Araujo AS. Evaluation of the acid properties of aluminosilicate MCM-22 material synthesized under static conditions. *Materials science poland*. 2015;33(1):131-136.
- [32] Tanabe K, Holderich WF. Industrial application of solid acid–base catalysts. *Applied catalysis A: General*. 1999;181(2):399-434.
- [33] Delgado MR, Bulánek R, Chlubná P, Arean CO. Brønsted acidity of H-MCM-22 as probed by variable-temperature infrared spectroscopy of adsorbed CO and N<sub>2</sub>. *Catalysis today*. 2014;227:45-49.
- [34] He C, Cheng J, Zhang X, Douthwaite M, Pattison S, Hao Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources. *Chemical reviews*. 2019;119(7):4471-4568.
- [35] Reddy JK, Mantri K, Iad S, Das J, Raman G, Vir Jasra R. Synthesis of Ce-MCM-22 and its enhanced catalytic performance for the removal of olefins from aromatic stream. *Journal of porous materials*. 2020;27:1649-1658.
- [36] Chen J, Peng G, Liang T. et al. Catalytic performances of Cu/MCM-22 zeolites with different Cu loadings in NH<sub>3</sub>-SCR. *Nanomaterials*. 2020;10(11):2170.
- [37] Roth WJ, Gil B, Makowski W, Sławek A. et al. Framework-substituted cerium MCM-22 zeolite and its interlayer expanded derivative MWW-IEZ. *Catalysis science & technology*. 2016;6(8):2742-2753.
- [38] Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials. *Chemical reviews*. 2016;116(10):5987-6041.
- [39] Martins TS, Hower TL, Freire RS. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Química nova*. 2007;30(8):2001-2006.
- [40] Ventura WM. Preparação de catalisadores heterogêneos a base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CeO<sub>2</sub> para oxidação da anilina em fase líquida. [Dissertação de Mestrado]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto: 2017.
- [41] Da Silva A, Batalha D, Rodrigues T. et al. Towards the Sub-15nm CeO<sub>2</sub> nanowires with increased oxygen defects and Ce<sup>3+</sup> sites for selective oxidation of aniline at room-temperature with a non-noble metal catalyst. *Catalysis science & technology*. 2018;8:1828-1839.
- [42] Tamura M, Tomishige K. Redox properties of CeO<sub>2</sub> at low temperature: the direct synthesis of imines from alcohol and amine. *Angewandte chemie*. 2015;54:864-867.
- [43] Ma Y, Liu Y, Li Z, Geng C, Bai X, Cao D. Synthesis of CuCe Co-modified mesoporous ZSM-5 zeolite for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Environmental science and pollution research*. 2020;9935-9942.
- [44] Sahu P, Ganesh v, Sakthivel A. Oxidation of a lignin-derived-model compound: Iso-eugenol to vanillin over cerium containing MCM-22. *Catalysis communications*. 2020; 145:106099.

- [45] Shukla A, Singha RK, Konathala LS, Sasaki T, Bal R. Catalytic oxidation of aromatic amines to azoxy compounds over a Cu–CeO<sub>2</sub> catalyst using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant. *RSC advances*. 2016;6(27):22812-22820.
- [46] Issa HK, Taherizadeh A, Maleki, A. Atomistic-level study of the mechanical behavior of amorphous and crystalline silica nanoparticles. *Ceramics international*. 2020;46:21647-21656.
- [47] Cai X, Hong RY, Wang LS, Wang XY, Li HZ, Zheng Y, Wei DG. Synthesis of silica powders by pressured carbonation. *Chemical engineering journal*. 2009;151(1-3):380-386.
- [48] Chau JLH, Kao CC. Synthesis of silica nanopowders in a microwave plasma. *Journal of non-crystalline solids*. 2009;355(50-51):2448-2450.
- [49] Lei Q, Guo J, Nouredine A, Wang A, Wuttke S, Brinker CJ, Zhu W. Sol–gel-based advanced porous silica materials for biomedical applications. *Advanced functional materials*. 2020;30(41):1909539.
- [50] Bathla A, Narula C, Chauhan RP. Hydrothermal synthesis and characterization of silica nanowires using rice husk ash: An agricultural waste. *Journal of materials science: Materials in electronics*. 2018;29(8):6225-6231.
- [51] Zhang J, Li X, Liu J, Wang CA. Comparative study of MFI zeolite derived from different silica sources: Synthesis, characterization and catalytic performance. *Catalysts*. 2019;9(1):1-13.
- [52] Costa JAS, Paranhos CM. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of cleaner production*. 2018;192:688–697.
- [53] FAO - Food and agriculture organization of the united nations. *Rice market monitor*. 2018;11(1):1-36.
- [54] Childs NW, LeBeau B. *Rice outlook: may 2022*. USDA - United States department of agriculture, Economic research Service. 2022.
- [55] CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília - DF. 2019.
- [56] Pode R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2016;53:1468-1485.
- [57] Della VP, Kühn I, Hotza D. Reciclagem de resíduos agroindustriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. *Cerâmica industrial*. 2005;10(2):22-25.
- [58] Fernandes L, Sabino MG, Rossetto HL. Método de extração de sílica da casca do arroz. *Cerâmica*. 2014; 60:160-163.
- [59] Hossain SS, Mathur L, Roy PK. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. *Journal of asian ceramic societies*. 2018;6(4):299-313.
- [60] Salam MA, Ahmed K, Hossain T, Habib MS, Uddin MS, Papri N. Prospect of molecular sieves production using rice husk in bangladesh: A review. *International journal of chemistry, mathematics and physics*. 2019;3:105-134.

- [61] Marconcini JM, De Oliveira RM. Termogravimetria de cascas de arroz. Embrapa instrumentação-comunicado técnico (INFOTECA-E). 2007.
- [62] Andrieu L, Gomes JF, Bernardo-Gusmão K, De Souza MO, Schwanke AJ. Disassembling diatom to MCM-22 zeolite using vapor-phase transport synthesis. *Journal of porous materials*. 2021;28(1):1-8.
- [63] Marques ALS, Monteiro JLF, Pastore HO. Static crystallization of zeolites MCM-22 na MCM-49. *Microporous and mesoporous materials*. 1999;(32):131-145.
- [64] Roth WJ, Dorset DL. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. *Microporous and mesoporous materials*. 2011;142(1):32-36.
- [65] Mintova S, Barreira N. (Ed.). *Verified syntheses of zeolitic materials*. 3<sup>o</sup> edição. Editora: Synthesis commission of the International zeolite association, 2016.
- [66] Marosz M, Samojeden B, Kowalczyk A, Rutkowska M, et al. MCM-22, MCM-36, and ITQ-2 zeolites with different Si/Al molar ratios as effective catalysts of methanol and ethanol dehydration. *Materials*. 2020;13(10):2399.
- [67] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV. et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and applied chemistry*. 2015; 87(9):1051-1069.