

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CÂMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DAS ENGENHARIAS E CIÊNCIAS DA COMPUTAÇÃO
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

VICTOR DE AGUIAR PEDOTT

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb-MCM-48 UTILIZANDO CINZA DE CASCA
DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA**

ERECHIM – RS

2020

VICTOR DE AGUIAR PEDOTT

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb-MCM-48 UTILIZANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Engenheiro Químico, Departamento das Engenharias e Ciências da Computação da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Câmpus de Erechim.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni

ERECHIM – RS

2020

VICTOR DE AGUIAR PEDOTT

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb-MCM-48 UTILIZANDO CINZA DE CASCA
DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Engenheiro
Químico/Alimentos, Departamento das
Engenharias e Ciências da Computação
da Universidade Regional Integrada do
Alto Uruguai e das Missões – Câmpus de
Erechim.**

Erechim, ____ de _____ de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Alexander Junges
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, que me formou como pessoa através de seus ensinamentos e por sempre estarem presentes nesta caminhada, me apoiando e incentivando em todos os momentos.

Agradeço aos meus amigos, que sempre se mostraram disponíveis em todos os momentos, me dando apoio e vontade para continuar.

Ao meu orientador, Dr. Marcelo Luis Mignoni por todos os ensinamentos, momentos compartilhados e parceria na elaboração deste projeto, onde me auxiliou na conclusão desta importante etapa na minha vida.

A todos os professores que repassaram seus conhecimentos durante toda a vida acadêmica para que este momento se tornasse possível.

Agradeço a todos os colegas de iniciação científica e membros do laboratório de química ambiental (LAQAM), onde compartilhamos momentos e conhecimentos que possibilitaram a realização deste projeto.

A todos os funcionários da URI-Erechim, que sempre se mostraram prestativos para que este projeto ocorresse da melhor forma possível.

E por fim, à Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim, através do Departamento de Engenharia e Ciência da Computação, pelo curso de Engenharia Química que me proporcionou grande aprendizado e capacidade para o desenvolvimento deste Projeto.

"Na Natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma."

(Antoine Laurent Lavoisier)

RESUMO

A grande quantidade de arroz produzido no Brasil, acaba por gerar um grande volume de resíduos a serem descartados, como a Casca de Arroz (CA) e as Cinzas da Casca de Arroz (CCA), porém, tais resíduos tem grandes quantidades de silício contido em sua estrutura, podendo este ser utilizado na síntese de materiais, como por exemplo zeólitas e materiais mesoporosos do tipo MCM. A síntese do material mesoporoso MCM-48 foi realizada com intuito de reaproveitar o silício presente na CCA, como fonte de sílica. A incorporação de metais nestes materiais porosos, possibilita a aplicação destes em inúmeros processos na área de catalise heterogênea. Visando diferentes alternativas de aplicação do nióbio, elemento abundante no território Brasileiro, o mesmo foi incorporado durante o processo de síntese, originando a estrutura Nb-MCM-48, onde esta foi sintetizada com diferentes relações molares de Si/Nb (5, 20, 50 e 80). A síntese ocorreu a temperatura ambiente e o nióbio foi incorporado *in situ* durante o processo de formação da estrutura. O material obtido ao final do processo, foi submetido a caracterização pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), análise textural de adsorção/dessorção de Nitrogênio (N₂) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos após as análises confirmaram a obtenção da estrutura Nb-MCM-48, onde suas propriedades condizem com as descritas na literatura. A incorporação de Nb a MCM-48, não alterou suas propriedades estruturais, como área superficial específica e distribuição de poros para relações molares maiores que 1/5, pois nesta concentração, houve uma diminuição na área superficial específica e no volume de poros. Em relação a morfologia do material obtido, a mesma se mostrou como sendo esférica de tamanho uniforme, característicos para tais estruturas. Os resultados obtidos demonstram o sucesso na síntese dos materiais mesoporosos do tipo Nb-MCM-48 utilizando resíduos da indústria de arroz como fonte alternativa de silício e na incorporação *in situ* do metal nióbio a estrutura.

Palavras Chaves: Materiais. Silício. Arroz. MCM-48. Nióbio.

ABSTRACT

The large amount of rice produced in Brazil, generates a large volume of waste to be discarded, like Rice Hull (RH) and Rice Hull Ash (RHA), however, such residues have amounts of silicon present in its structure and this can be used in the synthesis of materials as zeolites and MCMs mesoporous structures. The synthesis of the MCM-48 material was carried out in order to reuse the silicon present in the RHA structure. The incorporation of metals in these porous materials, enable its application on several processes in heterogeneous catalysis area. Due to this and the necessity of different forms of niobium application, element of great occurrence in the Brazilian territory, the niobium was incorporated to the material during the synthesis process, originating the Nb-MCM-48 structure, where it was synthesized with different Si/Nb molar ratios (5, 20, 50 e 80). The synthesis occurred at room temperature and the niobium was incorporated in situ, during the structure formation. The obtained material at the end of the process was subjected to characterization by X-Ray Diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption textural analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM). The obtained results confirms the formation of Nb-MCM-48 structure, where its properties is consistent with those described on literature. The Nb incorporation in MCM-48 did not alter its structural properties, as specific surface area and pore distribution for Si/Nb molar ratio lager than 1/5, because in this molar ratio occurs a decrease on specific surface area and pore volume. In relation of the obtained material morphology, it proved to be spherical in uniform size, characteristic of such structures. The obtained results demonstrated success in the synthesis of the Nb-MCM-48 mesoporous materials using rice industry waste as alternative silicon source and in the structural incorporation of niobium metal.

KEYWORDS: Materials. Silicon. Rice. MCM-48. Niobium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. Objetivo Geral	2
2.2. Objetivos Específicos	2
3. REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1. Arroz	3
3.2. Utilização de CCA na Síntese de Materiais	4
3.3. Materiais da Família M41S	5
3.4. Incorporação de Metais em Materiais a Base de Silício	6
3.5. Nióbio	7
3.6. Caracterização dos Materiais	8
3.6.1. Difração de Raios X (DRX)	8
3.6.2. Análise Textural de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂)	9
3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13
4. METODOLOGIA	13
4.1. Materiais	13
4.2. Extração da Sílica Contida na CCA	14
4.3. Síntese do Material Nb-MCM-48	14
4.4. Equipamentos de Caracterização	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
5.1. Extração da Sílica Contida na CCA	15
5.2. Materiais Nb-MCM-48 Obtidos	17
5.3. Caracterização dos Materiais	20
5.3.1. Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂)	20
5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
6. CONCLUSÃO	25

6.1. Trabalhos Futuros	25
7. REFERÊNCIAS	26

1. INTRODUÇÃO

O meio industrial gera inúmeros resíduos para a obtenção de seus produtos finais, a reutilização destes resíduos é de extrema importância, tanto econômica como ambiental, pois o resíduo reutilizado torna-se uma fonte de renda extra para a indústria e diminui o volume de resíduos destinados ao descarte em lixões ou aterros.

Mundialmente, a indústria de arroz está entre as maiores na produção de cereais, sendo a Ásia e a América Latina seus principais produtores e tendo China e Índia como os principais consumidores, responsáveis por aproximadamente 50% de seu consumo (FAO, 2018). A indústria de arroz gera a Casca de Arroz (CA) como subproduto, correspondendo a 20% da massa de arroz produzido (NATARAJAN; NORDIN; RAO, 1998).

A CA é utilizada pela indústria para a geração de energia através de sua queima, porém, tal processo gera as Cinzas de Casca de Arroz (CCA), como resíduo, e devido à grande quantidade produzida no Brasil, o mesmo acaba se tornando um transtorno em relação ao seu descarte. Uma maneira de contornar tal situação é o reaproveitamento da grande quantidade de silício encontrado na estrutura da CCA, o qual, pode ser utilizado em inúmeras aplicações que o tenham como componente.

A produção de materiais a base de silício é uma das inúmeras aplicações em que ele pode ser empregado. Industrialmente, a produção de materiais a base de silício utiliza fontes comerciais, podendo estas, serem substituídas por fontes alternativas de silício, tornando o processo mais limpo e evitando o acúmulo de resíduos em aterros.

A utilização de CCA para a produção de suportes catalíticos a base de silício, como os materiais da família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50), torna-se uma alternativa aos meios convencionais, que utilizam fontes comerciais de silício para sua síntese. Dentro da família M41S, as estruturas hexagonais (MCM-41) e cúbicas (MCM-48) são as mais utilizadas pelo meio industrial e científico.

Materiais siliciosos com estrutura porosa e providos de elevadas áreas superficiais, como a MCM-41 e MCM-48, podem ser utilizados como suportes para diferentes catalisadores, como metais (M^+) ou enzimas, visando posterior aplicação em processos de catálise heterogênea, possibilitando a reutilização dos mesmos.

Inúmeros metais com propriedades catalíticas vem sendo utilizados na sua forma suportada em processos envolvendo catálise, sendo o nióbio uma opção entre estes.

O metal Nióbio é um elemento abundante no território brasileiro, sendo sua extração destinada, em sua maior parte, para a fabricação de ligas metálicas, porém, o mesmo possui propriedades atrativas para processos de catálise, possibilitando uma maior procura do meio industrial e uma nova área para exploração nacional, propiciando a utilização de maneira mais eficiente deste metal.

As grandes quantidades de CCA e nióbio localizadas no Brasil, foram as forças propulsoras para este estudo, onde a junção das mesmas podem resultar na obtenção dos materiais mesoporosos do tipo Nb-MCM-48.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O seguinte estudo tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar materiais mesoporosos do tipo MCM-48 incorporados com Nióbio (Nb), *in situ*, utilizando fonte de silício proveniente das cinzas de casca de arroz.

2.2. Objetivos Específicos

- Obter a fonte de silício a partir de cinzas de casca de arroz;
- Testar diferentes relações Si/Nb para avaliação da melhor incorporação do material nos suportes mesoporosos do tipo MCM-48;
- Selecionar qual a melhor rota de síntese destes materiais;
- Analisar suas propriedades morfológicas através de diferentes análises espectroscópicas, tais como a difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise textural de adsorção/dessorção de N₂
- Sugerir aplicações futuras para os materiais obtidos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir será apresentada a fundamentação teórica sobre os materiais, métodos de produção e técnicas de caracterização utilizadas para a obtenção dos materiais propostos.

3.1. Arroz

O arroz está entre os cinco cultivos mais produzidos pelo mundo, sendo que em 2017, sua produção anual foi de 769 milhões de toneladas (FAO, 2019). Porém a Casca de Arroz (CA), corresponde a 20% da massa de arroz produzido (NATARAJAN; NORDIN; RAO, 1998), podendo esta ser utilizada como biomassa para a geração de energia, substituindo combustíveis fósseis e diminuindo a emissão de CO₂ na atmosfera (HUANG; LO, 2019).

A queima de CA como biomassa gera um novo resíduo, a Cinza da Casca de Arroz (CCA), contendo grandes quantidades de silício (Si), podendo este ser encontrado na forma amorfa ou cristalina (cristobalita) (BHAGIYALAKSHMI et al., 2010). A CCA gerada através de combustão controlada, tem em sua composição silício em sua forma amorfa, com grande potencial econômico, já em processos de queima não controlada, a CCA gerada, contém em sua maior parte a forma cristalina do silício, que dispõem de alto potencial cancerígeno, se liberada ao meio ambiente (BLISSETT et al., 2017).

A CCA proveniente da queima controlada de CA contém em torno de 85 a 98% de sílica amorfa (SiO₂) em sua estrutura (ENZWEILER; BARBOSA-COUTINHO; SCHWAAB, 2013). Devido à grande quantidade de silício encontrado na CCA, esta pode ser utilizada como fonte do mesmo em diversas aplicações como: Adsorventes, construção civil, material de preenchimento, semicondutores e na síntese de materiais (BHAGIYALAKSHMI et al., 2010; BRAGA et al., 2013; CHOU; TSAI; LO, 2001; HSIEH et al., 2017; MILLER; CUNNINGHAM; HARVEY, 2019; MUHAMMAD et al., 2012; OKUTANI, 2009).

Na síntese de materiais de estrutura porosa, são utilizados precursores comerciais como TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicato (silicato de tetrametilamônio) e TMOS (Tetrametóxisilano), podendo estes serem substituídos por fontes alternativas (BRAGA et al., 2013; MISRAN et al., 2007).

O silício contido na CCA pode ser extraída através de processos físico-químicos, como mudanças de pH, tratamentos térmicos ou por combustão, sendo que, o silício obtido através de tratamentos químicos, utilizando elevados valores de pH ($\text{pH} > 10$), geram silício com maior pureza em relação ao mesmo obtido através de processos térmicos (POSSAMAI et al., 2006).

3.2. Utilização de CCA na Síntese de Materiais

A síntese de materiais utilizando fontes alternativas de silício, já vem sendo relatadas no meio científico, sendo os materiais obtidos através destas, análogos aos materiais obtidos com a utilização de fontes de sílica comercial (FERNANDES et al., 2017; MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015).

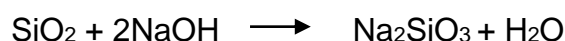
Diferentes fontes alternativas de silício vem sendo utilizadas pela comunidade científica, na síntese de materiais a base de silício, dentre elas temos: cinzas da casca de arroz, cinzas volantes de carvão e resíduos da indústria de cana (BRAGA et al., 2013; MISRAN et al., 2007; SHAH et al., 2017; SOUZA et al., 2011).

A utilização de fontes alternativas de silício, como a CCA, auxiliam na diminuição do custo de produção de certos materiais, além da diminuição do descarte do mesmo no meio ambiente.

Inúmeros materiais utilizam do silício como principal elemento para a formação de suas estruturas, como zeólitas, sol-géis, sílicas mesoporosas e materiais da família M41S. As rotas de síntese comumente seguidas para a formação desses materiais utilizam TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicato (silicato de tetrametilamônio), TMOS (Tetrametóxisilano), Na_2SiO_3 (silicato de sódio) e sílica amorfa como precursores de silício (BLIN; LÉONARD; SU, 2001; HOSSEINPOUR et al., 2009; KUMAR et al., 2001; MINTOVA et al., 2001; YANG et al., 2006). A maioria destes precursores são caros para aplicação industrial e seu processo de produção tem alto custo energético e contribui com a geração de gases de efeito estufa (BAŞGÖZ; GÜLER, 2020; BRINKER; SCHERER, 1990; MIRANDA, 2011; SHAH et al., 2017).

O método comumente utilizado para o uso de CCA como fonte de silício na síntese de materiais é a utilização de solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3), originada por extração básica ($\text{pH} > 10$) do silício contido na CCA, esta é utilizada como precursora de silício na síntese dos materiais (BRAGA et al., 2013; CHIARAKORN,

2014; SHAH et al., 2017; WANG et al., 2020). A formação do silicato de sódio segue a seguinte reação:



Além de soluções de silicato de sódio, a própria CCA ou a sílica amorfa extraída da mesma pode ser utilizada no processo de síntese (BHAGIYALAKSHMI et al., 2010; CHIARAKORN; AREEROB; GRISDANURAK, 2007).

3.3. Materiais da Família M41S

Materiais da família M41S, primeiramente desenvolvidos pela Mobil Oil Company (1992), fazem o uso de rotas clássicas de síntese para sua formação, nas quais diferentes fontes de sílica podem ser utilizadas como: silicato de sódio (Na_2SiO_3), TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicato (silicato de tetrametilamônio) e sílica amorfa (SiO_2) (MIRANDA, 2011). As estruturas da família M41S podem ser sintetizadas utilizando a CCA como fonte de silício, sendo assim, uma alternativa sustentável em relação a rotas clássicas de síntese (JANG et al., 2009; MISRAN et al., 2007; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018).

O processo de síntese das estruturas da família M41S necessitam do uso de moléculas anfílicas, surfactantes, que atuam como direcionadores de estrutura, que devido a sua capacidade de interagir duplamente, formam micelas que interagem com os oligômeros de silício e controlam o tamanho do poro desejado (CHEN et al., 1993; SCHWANKE; PERGHER, 2012). O surfactante mais utilizado na síntese de materiais da família M41S é o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), podendo este ser substituído por Líquidos Iônicos (LI) que consistem em ânions inorgânicos arranjados assimetricamente com cátions orgânicos, atribuindo propriedades como baixa volatilidade e inflamabilidade e alta estabilidade térmica e condutividade, sendo mais atrativos na utilização como direcionadores de estrutura em relação aos surfactantes comerciais (ARNALDO; COSTA, 2019; KUMAR; KRISHNA; SELVAM, 2019).

As MCMs são silicatos com estruturas mesoporosas de cadeia ordenada, onde sistemas distintos de poros são encontrados, como: estrutura bidimensional hexagonal, representada pela MCM-41, estruturas tridimensionais cúbicas, representadas pela MCM-48 e a estrutura lamelar, representada pela MCM-50, sendo que estes materiais tem estreita distribuição de poros, análogas aos materiais

microporosos, mas dentro de dimensões mesoporosas (1.5 – 20 nm) (KUMAR et al., 2001; VARTULI et al., 1998).

As estruturas hexagonais (MCM-41) e cúbicas (MCM-48) são as mais atrativas para aplicações em campos como a catalise heterogênea, separação e adsorção, pois estas apresentam alta estabilidade térmica e grandes áreas superficiais (KUMAR; KRISHNA; SELVAM, 2019; XU et al., 1998). As propriedades atribuídas a estes materiais são devido a sua grande área superficial (1000 - 1500 m²/g), tamanho de poros (2 – 50 nm) e volume de poros (> 1.2 cm³/g) (PRASOMSRI et al., 2015; SCHUMACHER; GRÜN; UNGER, 1999).

O sistema de poros tridimensional cúbico, referente a MCM-48, é mais indicado para aplicações na áreas de catálise heterogênea, adsorção e como suporte catalítico, em relação a fase bidimensional hexagonal (MCM-41), pois sua estrutura tridimensional acaba evitando bloqueios na transferência de massa através dos poros (SCHUMACHER; GRÜN; UNGER, 1999; XU et al., 1998).

3.4. Incorporação de Metais em Materiais a Base de Silício

A incorporação de metais em materiais mesoporosos normalmente ocorre durante a formação do gel de síntese, onde os metais são adicionados durante a nucleação ou pelo pós-tratamento do material sintetizado, com os metais a serem incorporados, sendo que o pós-tratamento é vantajoso, pois este não prejudica a formação do material (HAO, 2006). A incorporação de metais aos materiais siliciosos visa o melhoramento das propriedades do material como adsorção, volume de poro, área superficial, atividade catalítica e acidez (WANG et al., 2020; ZIOLEK et al., 2004).

A superfície de materiais do tipo MCM-41 e MCM-48 podem ser facilmente funcionalizadas, sendo uma alternativa para a inserção de metais a estes materiais (HAO, 2006; TAVAKOLI; MAMAGHANI, 2019).

A incorporação de diferentes metais a estruturas de materiais mesoporosos, como a MCM-48, visa a utilização do material como suporte catalítico, melhorando a recuperação do metal no meio reacional, mas além de catalizadores, os metais incorporados melhoram as propriedades dos materiais (WANG et al., 2020; ZIOLEK et al., 2004). O uso de alumínio nesses materiais gera maior acidez, possibilitando seu uso como catalizador em processos de craqueamento, já a incorporação de cátions trivalentes faz com que a estrutura se torne negativa possibilitando o uso da

mesma em reações ácidas (ANTONAKOU et al., 2006; TWAIQ; RAHMAN; BHATIA, 2003).

Diferentes tipos de metais são utilizados em processos catalíticos, estes não afetam a estrutura do material mesoporoso, sendo assim, o material se torna seletivo para a reação preferencial do metal incorporado, como exemplo temos: o material Co-MCM-48, onde o cobalto incorporado catalisa reações de Fischer-Tropsch, o material Pd-MCM-48, que atua como catalisador em reações orgânicas e o material Fe-MCM-48 que atua como catalisador em reações de oxidação (BANERJEE et al., 2011; LI et al., 2006; SUBRAMANIAN et al., 2010).

3.5. Nióbio

O nióbio é um metal abundante no território Brasileiro e possui propriedades atrativas para o seu uso em diversos processos industriais, uma de suas propriedades é a alta interação Nb-Suporte que possibilita a incorporação do mesmo em materiais do tipo MCM-48 (GUERRERO-PÉREZ, 2019; ZIOLEK, 2003).

O nióbio (Nb) pode ser aplicado em diversas áreas, sendo uma delas a área de catalise heterogênea, que vem sendo amplamente estudada devido as inúmeras possibilidades de aplicação do Nb (MÉNDEZ et al., 2020; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; ZIOLEK, 2003). Compostos de nióbio exibem propriedades que justificam sua aplicação ao campo de catálise, como estabilidade térmica e forte interação com suporte (ZIOLEK, 2003). Uma desvantagem do uso de nióbio como catalisador, é sua baixa mobilidade e redutibilidade, devido a sua alta temperatura de Tamman, temperatura onde os átomos superficiais começam a se difundir, sendo esta de 893 K para o óxido de nióbio (Nb_2O_5), temperatura elevada quando comparadas a outros compostos como o óxido de vanádio (V_2O_5) que possui temperatura de Tamman de 482 K (WACHS et al., 2000). Porém, a alta estabilidade do Nb possibilita sua aplicação em reações em fase líquida e que requerem altas temperaturas, condições em que catalisadores menos estáveis seriam facilmente lixiviados do suporte (ZIOLEK, 2003).

Estudos tem mostrado que MCMs contendo Nb em sua estrutura podem ser utilizadas como catalizadoras em reações de isomerização, oligomerização, alquilação, craqueamento e hidrocrackeamento (FERNANDES et al., 2018). A introdução de Nb em estruturas mesoporosas podem aumentar a acidez da mesma,

através de sítios ativos de Bronsted, Lewis ou propriedades redox, tais propriedades são atingidas dependendo do modo com que o Nb fica incorporado ao material (estrutura ou superfície) (ANILKUMAR; HOELDERICH, 2015; FERNANDES et al., 2018).

Quando o Nb é suportado ou introduzido na estrutura mesoporosa, ambos possuem a mesma forma estrutural, porém suas propriedades como estabilidades e redutibilidade podem ser diferentes, sendo que a estabilidade do Nb contido na estrutura do material mesoporoso é maior quando comparado ao Nb suportado, exigindo temperaturas mais elevadas para que sua redução aconteça (GAO et al., 2001; ZIOLEK, 2003).

3.6. Caracterização dos materiais

3.6.1. Difração de Raios X (DRX)

Os materiais sólidos se classificam como cristalinos ou amorfos, sendo que, estruturas cristalinas tem periodicidade e ordenamento estrutural, já as estruturas amorfas não dispõem de ordenamento ou periodicidade (AZAROFF; WILSON, 1968).

A técnica de difração de raios X permite observar os padrões de materiais cristalinos através da incidência de raios X sobre ela, sendo originados picos de intensidade a partir de tais padrões, onde estes picos são característicos para cada tipo de material.

Inúmeras metodologias para a obtenção dos padrões característicos dos materiais foram desenvolvidos com o passar dos anos, dentre eles, o método mais utilizado é o método do pó, criado por Debye e Scherrer (1916) e Hull (1917), tal método consiste na difração de raios X, filtrados ou monocromatizados por um cristal, em uma amostra policristalina na forma de pó (AZAROFF; WILSON, 1968)

Os equipamentos para a análise de difração de raios X foram desenvolvidos durante a época de 1950 e 1960 sendo automatizados somente em 1980. Estes equipamentos visam satisfazer as condições necessárias para a obtenção dos picos de intensidade dos materiais em análise, sendo elas: (i) - que o raio X incidente seja refletido especularmente por íons em qualquer plano; (ii) – os raios refletidos por

planos em sucessão devam interferir de maneira construtiva (BISH; POST, 1989; CULLITY, 1978).

3.6.2 Análise Textural de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂)

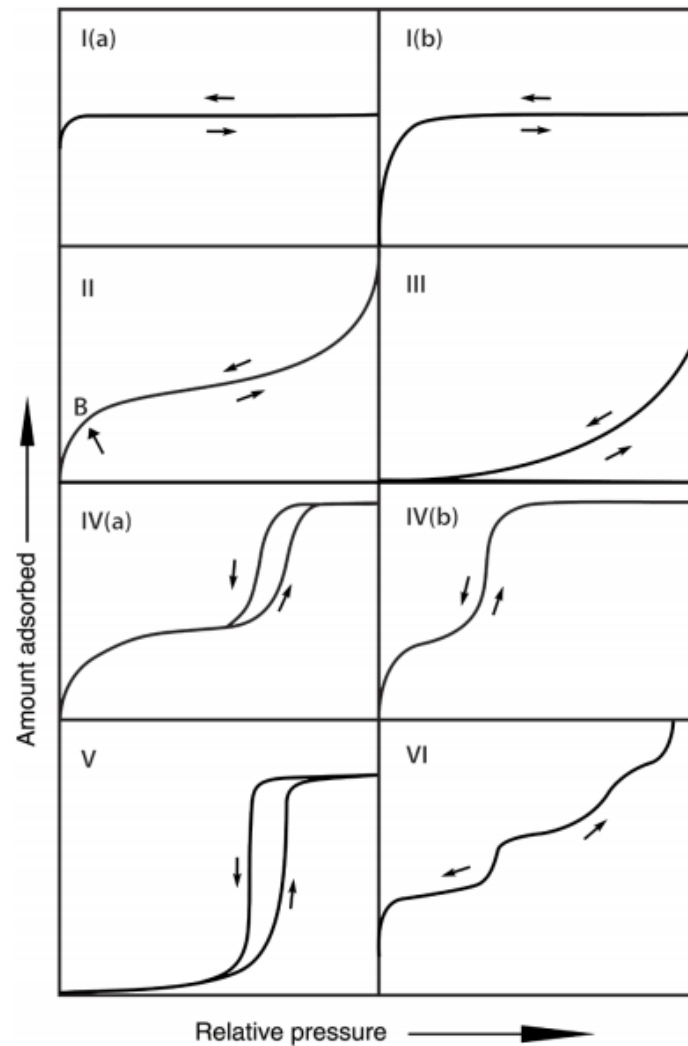
A técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K e a baixas pressões, é bastante utilizada para a caracterização das propriedades superficiais dos materiais, como área superficial e propriedades de poros, pela formação bem definida da monocamada gasosa na superfície do sólido, originada do momento de quadrupolo da molécula de N₂ (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003).

O princípio básico da técnica de adsorção gasosa é dada pela interação sólido-gás, pois quando um material é exposto a um gás a temperatura constante em um sistema fechado o material passa a adsorver o gás. O fenômeno de adsorção causa um aumento na massa do material e uma diminuição na pressão do gás até ambos entrarem em equilíbrio, sendo as propriedades do material calculadas pela variação da pressão relativa ou pela variação massa do gás que foi adsorvida/dessorvida (GREGG; SING, 1982).

As propriedades do material são determinadas através do modelos propostos por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em 1938 na determinação da área superficial, já para a determinação da distribuição de poros utilizam-se métodos baseados nas equações de Kelvin que relacionam o tamanho do poro com a pressão de condensação ou evaporação capilar, tais teorias ainda são utilizadas pelo meio acadêmico na caracterização de materiais (ALSHAMERI et al., 2018; DELGADO MONS et al., 2019; MAXIMOV; GALUKHIN; GOR, 2019).

Os materiais submetidos a adsorção de nitrogênio apresentam sua própria característica de adsorção e dessorção, sendo estas representadas por isotermas relativas as quantidades molares de gás adsorvido e pela variação da pressão relativa. De acordo com a IUPAC as isotermas de adsorção são originadas conforme a porosidade do material, sendo estas classificadas em seis classes, como demonstra a Figura 1.

Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção/dessorção



Fonte: Adaptado de Thommes et al., 2015.

De acordo com o relatório de Thommes et al., (2015) as isotermas do tipo I estão relacionadas a sólidos microporosos com baixas superfícies externas e podem apresentar diferentes configurações em relação aos materiais microporosos, onde a isoterma I(a) está relacionada aos materiais microporosos com poros estreitos (< 1 nm) e a isoterma I(b) é relacionada a sistemas microporosos com poros maiores (< ~ 2.5 nm).

Para as isotermas de tipo II estão relacionadas estruturas não porosas ou macroporosas, normalmente apresentam uma fase linear e uma côncava até o ponto B, onde este representa o preenchimento da monocamada.

Isotermas do tipo III também são relacionadas a materiais não-porosos ou macroporosos, porém neste caso, não temos a aparição do ponto B, ou seja, não há formação da monocamada devido fraca interação entre o gás e o sólido, gerando acúmulos da fase gasosa em locais mais favoráveis.

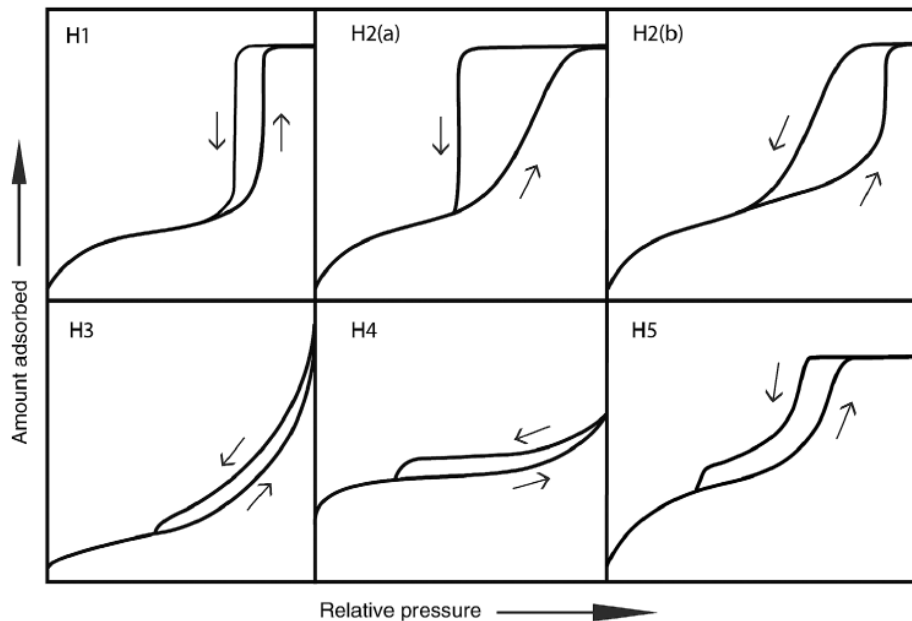
A isoterma de tipo IV é característica de sólidos mesoporosos onde o tamanho de poro tem influência na isoterma originada, sendo assim, tais isotermas são separadas em dois grupos: isoterma IV(a), relacionada a sólidos com larguras de poro maiores que a largura crítica, onde esta depende do sistema de adsorção e da temperatura; isoterma IV(b) é relacionada a sistemas mesoporosos com largura de poro inferior a largura crítica do sistema.

As isotermas de tipo V são semelhantes as isotermas de tipo III, podendo ser atribuída a fracas interações entre o gás e o sólido, sendo assim as isotermas de tipo V são relacionadas a adsorção de água em superfícies micro ou macroporosas hidrofóbicas.

Isotermas de tipo VI estão relacionadas a sólidos com estrutura muito homogênea de superfície não porosa, onde os patamares correspondem as sucessivas camadas adsorvidas.

Devido as diferenças nas pressões de saturação para os fenômenos de condensação e evaporação no interior dos poros, as curvas de adsorção e dessorção podem não coincidirem, originando a formação de histereses, onde cada padrão de histerese está diretamente relacionada às características dos poros. A classificação da IUPAC, evidenciada por Thommes et al., (2015), sugere 6 padrões de histerese, representadas na Figura 2.

Figura 2 - Classificação das histereses



Fonte: Adaptado de Thommes et al., 2015.

As histereses do tipo H1 são relacionadas a materiais que exibem uma faixa de mesoporos estreitos, intimamente relacionados a materiais a base de silício como é o caso da estruturas da família M41S.

Histereses de tipo H2 são relacionadas a estrutura de poros complexas, nas quais os efeitos de interligação de poros são importantes, sendo estes efeitos de interligação subdivididos de duas maneiras diferentes, as histereses H2(a) se referem a ramos de dessorção muito íngremes, atribuídos a bloqueio ou percolação de poros estreitos, já as histereses H2(b) são atribuídas a bloqueios, porém, neste caso a largura dos poros são maiores. As isotermas do tipo H2 são relacionadas a materiais mesoporosos ordenados como sílicas SBA-16 e KIT-5.

Para histereses do tipo H3 são relacionados materiais com estrutura não rígida em formas de placas consistindo em estruturas macroporosas onde não houve total preenchimento do poro, este tipo de histerese é normalmente associado a argilas.

A histerese do tipo H4 está relacionada a agregados de microporos e mesoporos, onde somente a fase microporosa é preenchida, sendo características de estruturas zeolíticas e carvões micro-mesoporosos.

Histereses do tipo H5 são incomuns, porém, estão relacionadas a estruturas porosas contendo mesoporos abertos ou parcialmente fechados, relacionado a materiais a base de sílica com estrutura hexagonal.

3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópios convencionais não permitem a visualização da morfologia de materiais sólidos, devido a sua baixa resolução para tais aplicações, uma maneira contornar este problema, é a utilização de radiações com comprimento de onda menores que o da luz visível (KESTENBACH; BOTTA FILHO, 1989).

A microscopia eletrônica de varredura utiliza feixes de elétrons para realizar a visualização da morfologia do material, onde o comprimento de onda destes elétrons podem ser ajustados, através de campos elétricos aceleradores, até tamanhos de $0,005\text{Å}$, atribuindo alta resolução de visualização (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As informações morfológicas obtidas do material dependem da energia atribuída aos elétrons. Elétrons de baixa energia somente permitem a visualização de informações topológicas da amostra, já com a utilização de elétrons de maior energia é possível obter informações sobre a topologia, número atômico ou orientação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; KESTENBACH; BOTTA FILHO, 1989).

Os equipamentos de MEV atuais permitem a visualização da morfologia dos materiais sólidos com resoluções de 2 a 5 nm para equipamentos comerciais e de 1 nm para equipamentos de pesquisa avançada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). A profundidade de foco de tais equipamentos é 300 vezes melhor que a de microscópios ópticos convencionais, gerando imagens com aparência tridimensional (KESTENBACH; BOTTA FILHO, 1989).

4. METODOLOGIA

Em seguida serão abordadas as metodologias empregadas para a síntese e caracterização dos materiais propostos.

4.1. Materiais

Os produtos químicos utilizados para a síntese dos materiais do tipo MCM foram: cinzas de casca de arroz, fornecidas pela MARINA tecnologia, Hidróxido de sódio (Vetec), Ácido clorídrico (Quimex), etanol absoluto (Synth), oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) e o líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-

metilimidazólio [C₁₆.MI.Cl] como direcionador de estrutura. Para a síntese do líquido iônico foram utilizados acetato de etila (Vetec), acetonitrila (Vetec), cloro-hexadecano (Sigma Aldrich) e Metil-Imidazol (Sigma Aldrich).

4.2. Extração da sílica contida na CCA

Para garantir que o silício retirado da CCA seja livre de impurezas, a mesma foi submetida a tratamentos térmicos e ácidos para posterior extração da sílica contida em sua estrutura via tratamento alcalino. A metodologia para retirada de impurezas seguiu o descrito na literatura por Kalapathy e colaboradores (2000). Primeiramente foi realizada a lavagem da CCA com água deionizada para remoção de sujidades, seguida por filtragem a vácuo e secagem em estufa, após a retirada de sujidades, 30 g de amostra foram submetidas a calcinação (500 °C por 16 h), seguidas por lavagem ácida em 300 mL de água destilada, sendo o pH ajustado a 1 com HCl (6 M), e deixado sob agitação em temperatura de ebulição por 2 h, seguido por filtração a vácuo do material residual e posterior secagem em estufa.

Após os tratamentos térmico e ácido, a sílica foi extraída da estrutura da CCA em meio alcalino com NaOH (2 M). A CCA tratada foi colocada em balão contendo 300 mL da solução de NaOH 2 M, e este acoplado em sistema de aquecimento com recirculação de água, o meio foi aquecido até a temperatura de ebulição e deixado em agitação por 4 h. Ao término do tempo de extração a solução de silicato de sódio (Na₂SiO₃) originada foi filtrada a vácuo e armazenada. O excesso de casca de arroz foi seco para avaliação do rendimento de extração.

4.3. Síntese do material Nb-MCM-48

Inicialmente a metodologia proposta por Kumar e colaboradores (2001) para a obtenção da MCM-48 pura, foi modificada devido a utilização de Na₂SiO₃ como fonte de sílica, onde a utilização de meio ácido é necessária para que o material seja formado. Primeiramente, foram dissolvidos 2,4 g de C₁₆.MI.Cl em solução contendo 50 mL de água destilada e 50 mL de etanol absoluto, após a diluição, foram adicionados 10 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) e o meio submetido a agitação magnética por 10 minutos até homogeneização, a solução foi acidificada utilizando 20 mL de solução HCl 6M até atingir pH < 1, posteriormente a acidificação, foram

adicionados 27 mL da solução de silicato de sódio, e deixado sob agitação magnética por 2h a temperatura ambiente, para a formação do material, seguida por secagem a vácuo e lavagem com água destilada do material originado.

Para a síntese do material Nb-MCM-48 foram utilizados: solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3) originada do tratamento da CCA, como fonte de sílica, líquido iônico [C₁₆.MI.Cl] como agente direcionador e a fonte de Nb a ser impregnado na estrutura. A síntese do material Nb-MCM-48 seguiu a mesma metodologia para a obtenção da MCM-48 pura, sendo a fonte de Nb adicionada simultaneamente a etapa de adição da solução de Na_2SiO_3 .

Para o melhor entendimento do processo de formação do material Nb-MCM-48, o mesmo foi sintetizado com diferentes relações Silício/Nióbio (Si/Nb), sendo elas: 5, 20, 50 e 80. Através dessas relações espera-se identificar a influência da concentração de Nb na estrutura do material.

4.4. Equipamentos de Caracterização

A caracterização dos materiais foi realizada através de análises laboratoriais, disponibilizadas pela URI – Erechim. Os seguintes equipamentos foram utilizados na caracterização do material: na análise de difrações de raios X utilizou-se o difratômetro modelo Rigaku MiniFlex II X-ray Diffractometer; para a análise textural de adsorção de nitrogênio, utilizou-se o modelo Quantachrome NOVA 2200e Surface Area & Pore Size Analyser, e para a microscopia eletrônica de varredura utilizou-se o equipamento modelo ZEISS EVO LS25.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no processo de síntese do material Nb-MCM-48 proveniente das cinzas de casca de arroz, bem como sua caracterização estrutural e morfológica.

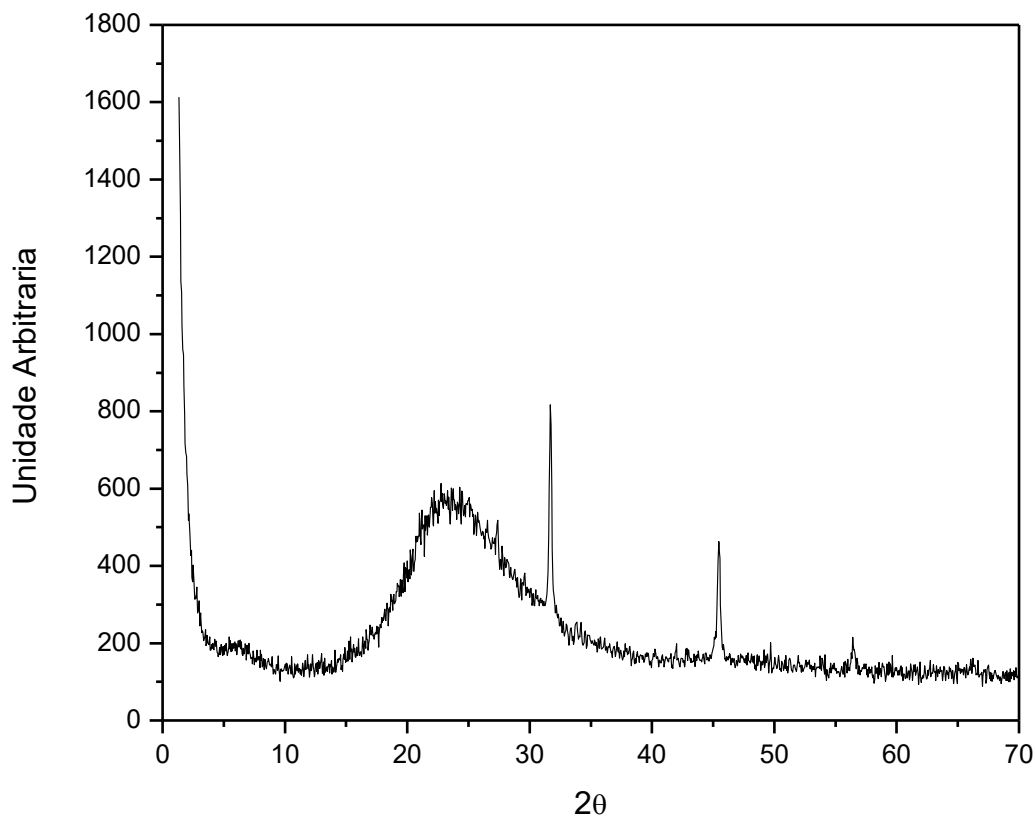
5.1. Extração da sílica contida na CCA

No processo de calcinação do material, houve uma diminuição de 12% na massa da amostra, referente a água presente e matéria orgânica contida no material.

A lavagem ácida realizada posteriormente a calcinação, ocasionou uma diminuição de 2% da massa da amostra, sendo estes valores referentes a uma parcela de minerais contidos na amostra, como evidenciado pela literatura (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000). O material resultante dos tratamentos térmicos e ácidos foi submetido a extração alcalina com 300 mL de hidróxido de sódio (2M), nesta etapa foram extraídos 60% da massa da amostra, sendo estes referentes ao SiO₂ que interagiu com o hidróxido de sódio, originando a solução de silicato de sódio (Na₂SiO₃).

A acidificação da solução de Na₂SiO₃ possibilita obter-se a sílica pura através da precipitação da mesma, sendo assim, foi possível caracterizar a sílica através da análise de difrações de raios X (DRX), representada pela Figura 3.

Figura 3 - Análise de difração de raios X da sílica precipitada



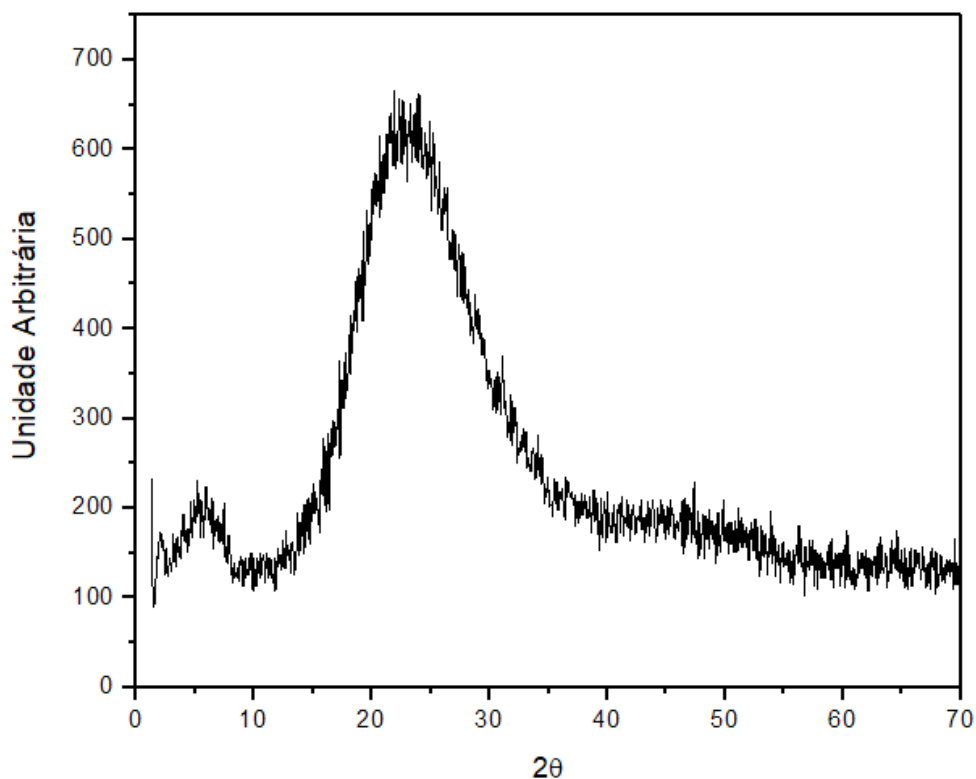
Fonte: Autor (2020)

Como é possível observar na Figura 3, o difratograma apresenta um padrão amorfo para a sílica obtida pelo tratamento ácido da CCA, apresentando fases de sílica relacionadas a cristobalita (picos em ~32 e ~45 graus 2θ) (NAYAK; NANDI; DATTA, 2019).

5.2. Materiais Nb-MCM-48 obtidos

A metodologia proposta por Kumar e colaboradores, tem em vista a utilização meio alcalino para a obtenção de estruturas do tipo MCM-41 e MCM-48, tais condições, não se aplicam para a obtenção do material utilizando Na_2SiO_3 como fonte de silício, devido a estabilidade da molécula em meio básico, impossibilitando a formação do material cristalino, como demonstra a Figura 4.

Figura 4 - DRX do sólido sintetizado utilizando CCA como fonte de sílica em meio ácido.

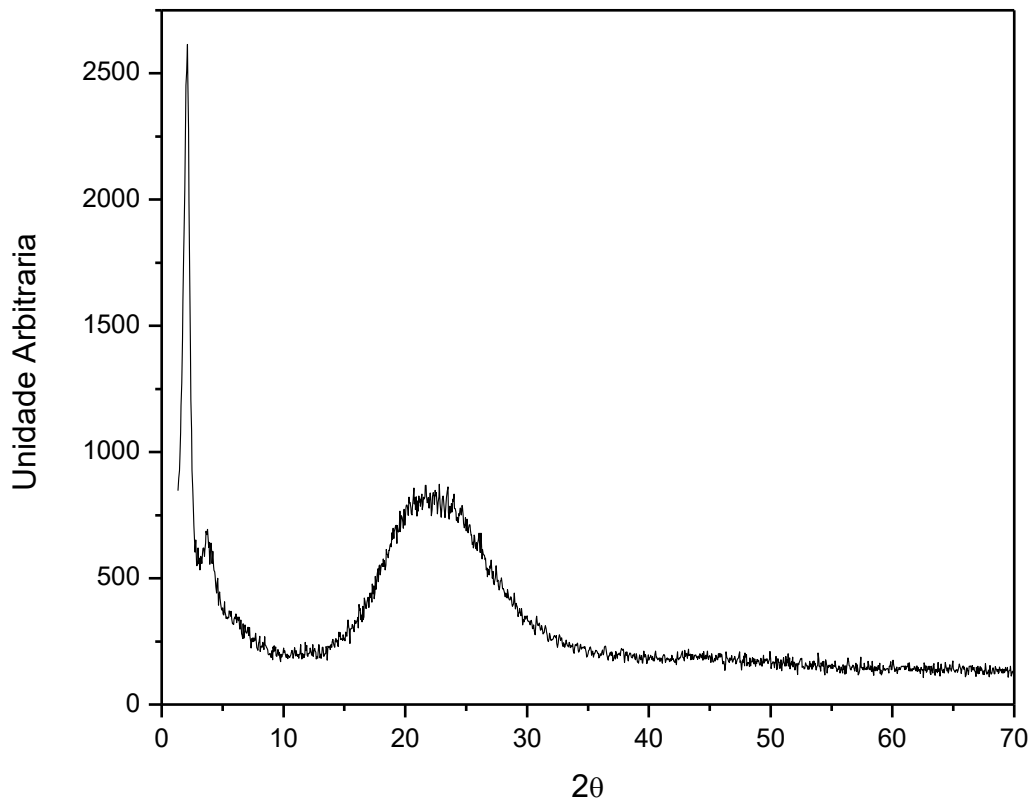


Fonte: Autor (2020)

Analisando a Figura 4, é possível verificar que o sólido resultante da síntese, em meio básico, é totalmente amorfo, caracterizado pelos halos compreendidos entre 2 - 10 e 15 - 35 graus 2θ .

Com intuito de utilizar o Na_2SiO_3 como fonte de silício, a síntese do material MCM-48 foi realizada em meio ácido, onde o silício se encontra na sua forma precipitada possibilitando a formação do material, como demonstrado na Figura 5.

Figura 5 - DRX do sólido sintetizado utilizando CCA como fonte de sílica em meio ácido.

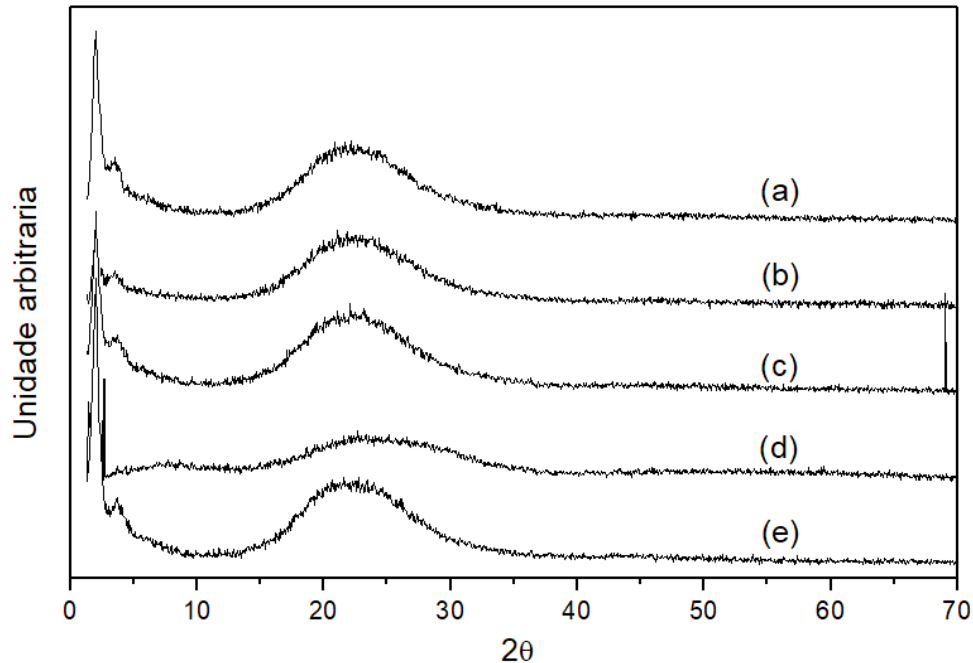


Fonte: Autor (2020)

Através do exposto na Figura 5, foi possível confirmar a formação do material mesoporoso do tipo MCM-48, pois é possível verificar um pico cristalino seguido por uma parte amorfa, padrão característico da MCM-48 (KUMAR et al., 2001).

Inicialmente o processo de incorporação de nióbio (Nb) no material foi realizada utilizando oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}_n$), sendo os materiais com diferentes proporções molares de Si/Nb obtidos através desta metodologia apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Nb-MCM-48 sintetizada utilizando oxalato amoniacal de Nb, onde onde: (a) Si/Nb = 1/80; (b) Si/Nb = 1/50; (c) Si/Nb = 1/20; (d) Si/Nb = 1/5 e (e) MCM/48 pura.

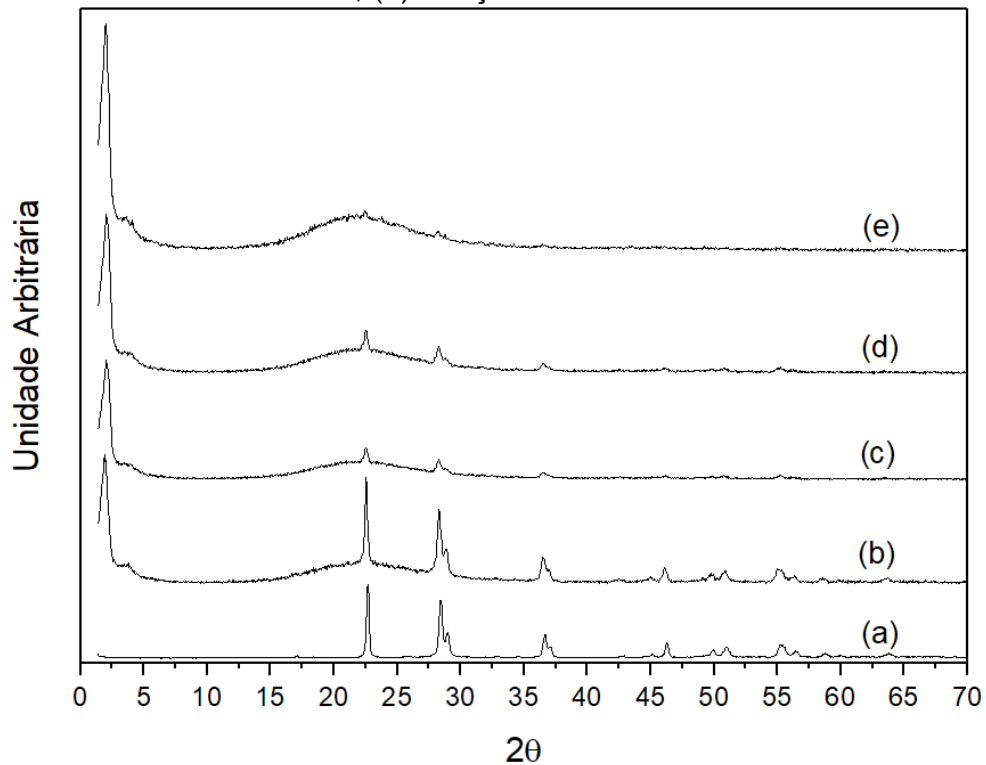


Fonte: Autor (2020)

Como observado na Figura 6, a utilização do oxalato amoniacal de nióbio no processo de incorporação a estrutura da MCM-48 não ocorre, pois somente os picos relacionados a MCM-48 são observados. A não incorporação do oxalato amoniacal de nióbio a estrutura deve-se ao tamanho da molécula, que impede que o processo ocorra.

Com o intuito de utilizar o óxido de nióbio para impregnação a MCM-48, o oxalato amoniacal de nióbio foi submetido a calcinação em mufla (Fornitec F3 – DM/T) seguindo a rampa de aquecimento: 150 °C por 90min, 450°C 360min, com taxa de aquecimento de 3 °C/min. A calcinação resultou no Nb_2O_5 , sendo este utilizado no processo de incorporação na estrutura da MCM-48. Os materiais obtidos com relações Si/Nb = 5, 20, 50 e 80, juntamente com o Nb_2O_5 puro, foram submetidos a análise de DRX para identificar a incorporação do metal ao material, sendo estes apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Difratogramas dos materiais sólidos obtidos. Onde (a) refere-se ao Nb_2O_5 (b) representa a relação $\text{Si}/\text{Nb} = 5$; (c) relação $\text{Si}/\text{Nb} = 20$; (d) relação $\text{Si}/\text{Nb} = 50$; (e) relação $\text{Si}/\text{Nb} = 80$.



Fonte: Autor (2020)

Na Figura 7, observamos padrões de picos referentes a fase T com estrutura ortorrômbica, característica do Nb_2O_5 quando submetido a processos de calcinação entre 450 e 700 °C (R. P. P. ROMERO; P. C. PANTA, 2016). Os padrões relacionados ao Nb_2O_5 também são identificados nos materiais Nb-MCM-48 sintetizados com diferentes relações Si/Nb , onde em relações menores, os picos do óxido de nióbio mostram-se mais aparentes como é o caso nas relações $\text{Si}/\text{Nb} = 5$ e $\text{Si}/\text{Nb} = 20$, devido a maior concentração de óxido de nióbio na amostra. Já para relações Si/Nb maiores temos uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao Nb_2O_5 , devido à baixa concentração do mesmo na estrutura.

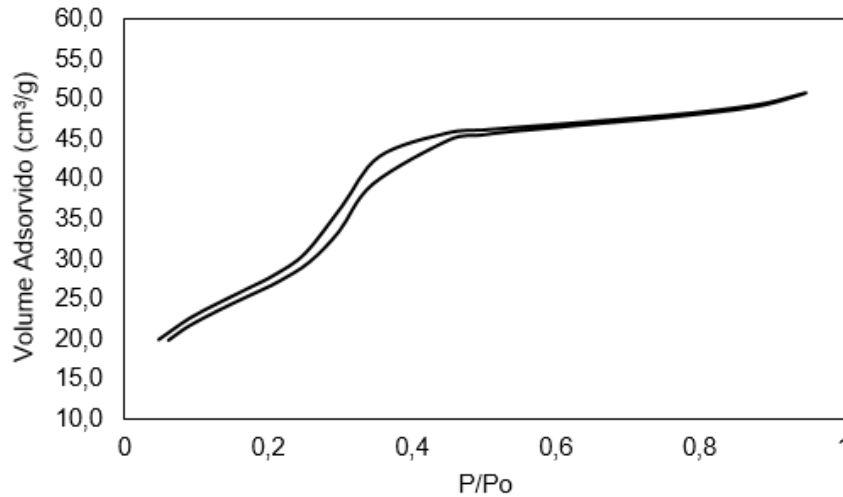
5.3. Caracterização dos Materiais

5.3.1. Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N_2)

Os materiais Nb-MCM-48 com diferentes relações Si/Nb foram submetidos a análise de adsorção de nitrogênio com intuito de identificar características superficiais

e porosidade dos materiais. Inicialmente, o material MCM-48 puro foi submetido a análise, resultando no padrão de isoterma representado pela Figura 8.

Figura 8 - Isoterma de adsorção/dessorção para o material MCM-48 puro.

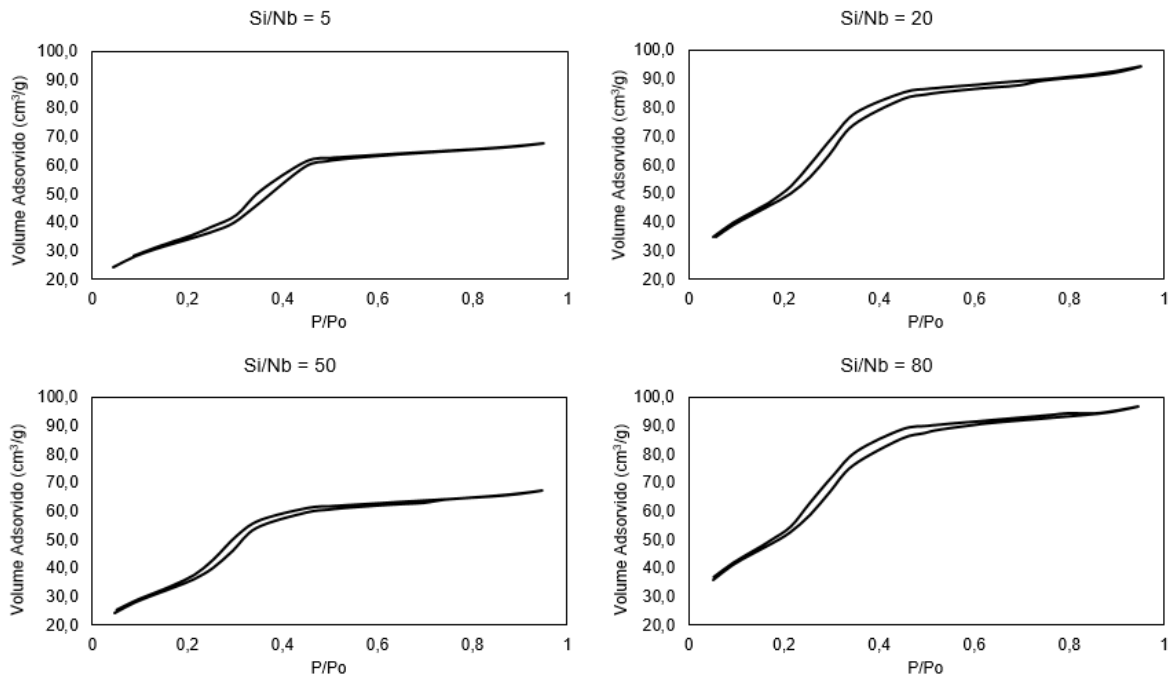


Fonte: Autor (2020)

As isotermas obtidas para o material MCM-48 estão relacionadas a isotermas tipo IV(a), características para materiais pertencentes a família M41S (JANG et al., 2009). As isotermas obtidas correspondem a materiais com estrutura mesoporosa (THOMMES et al., 2015). Os fenômenos de condensação e evaporação no interior dos poros ocasionaram a formação da histerese H1 para a MCM-48, atribuídas a presença de poros com canais cilíndricos abertos de tamanho e forma uniformes (THOMMES et al., 2015) .

Os materiais do tipo MCM-48 sintetizados utilizando Nb_2O_5 em diferentes proporções molares, também foram submetidos a análise, sendo o resultado obtido ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção para o materiais Nb-MCM-48 com diferentes frações molares.



Fonte: Autor (2020)

Como é possível observar na Figura 9, os materiais com diferentes concentrações de Nb em sua estrutura, mantiveram os mesmos padrões para as isotermas obtidas, bem como para suas histereses, sendo assim, a inserção do nióbio ao material não causou modificações em sua estrutura, a mesma manteve-se mesoporosa de canais cilíndricos abertos.

As propriedades superficiais da MCM-48, bem como dos materiais sintetizados com diferentes concentrações de Nb, estão evidenciados na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades superficiais para a MCM-48 pura e impregnada com diferentes concentrações de Nb.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho de Poro (Å)
MCM-48	960,2	0,335	2,216
Nb-MCM-48 (Si/Nb = 5)	589,9	0,238	2,216
Nb-MCM-48 (Si/Nb = 20)	952,6	0,334	2,216
Nb-MCM-48 (Si/Nb = 50)	977,6	0,334	2,216
Nb-MCM-48 (Si/Nb = 80)	944,0	0,334	2,216

Fonte: Autor (2020)

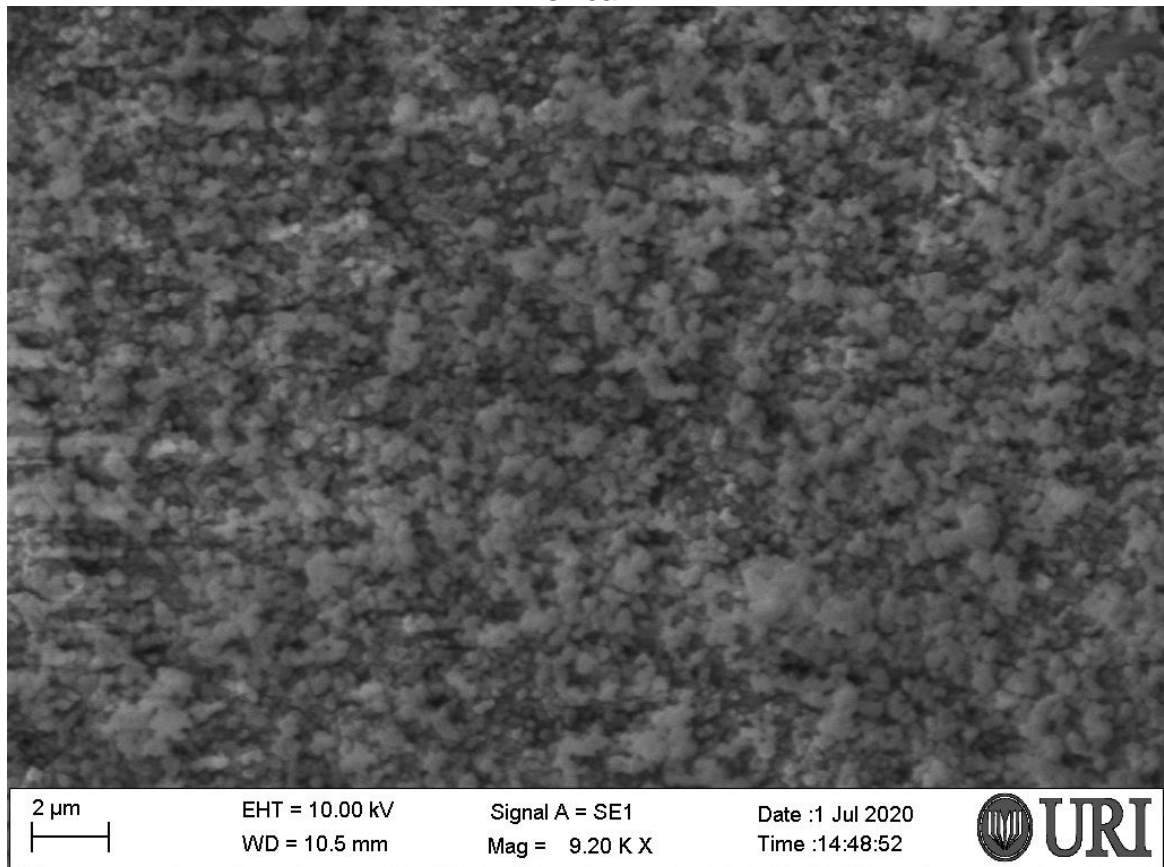
Através do dados ilustrados na Tabela 1 é possível perceber que em relações molares maiores como Si/Nb = 20, 50 e 80 as propriedades da MCM-48 foram

mantidas, porém, em relações menores como $\text{Si/Nb} = 5$, observou-se diminuições no volume de poros e na área superficial do material, podendo estas serem causadas pela presença do Nb_2O_5 na rede do material mesoporoso, uma vez que o Nb_2O_5 apresenta estrutura não porosa, com baixa área superficial (JEHNG; WACHS, 1991).

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material MCM-48 obtido utilizando CCA como fonte de sílica foi submetido a análise de microscopia eletrônica de varredura para visualização de sua morfologia, sendo o resultado obtido, apresentado na figura 10.

Figura 10 – Morfologia da amostra MCM-48 obtida utilizando CCA como fonte de sílica.

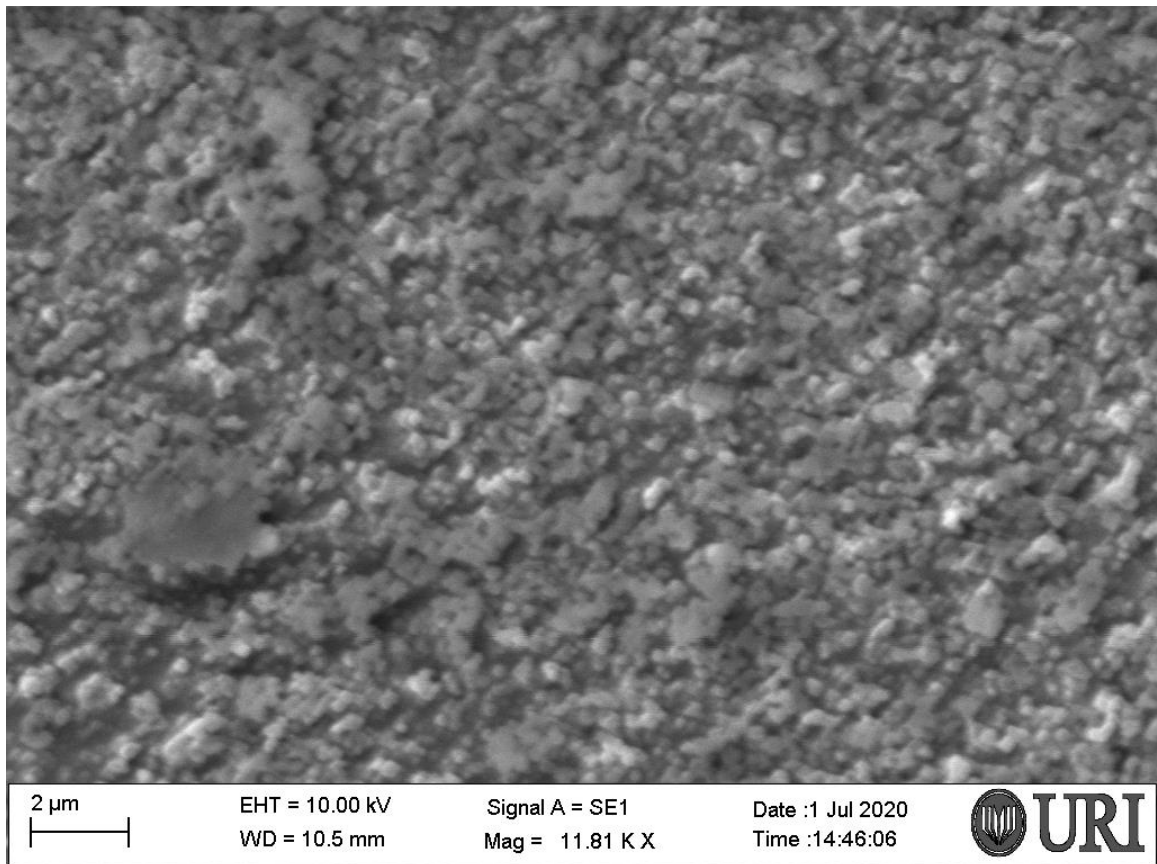


Fonte: Autor (2020)

Podemos observar na Figura 10 que a morfologia do material MCM-48 obtido utilizando CCA como fonte sílica, apresenta partículas de forma esférica uniforme, resultado análogo aos encontrados na literatura na síntese de MCM-48 utilizando fontes comerciais de sílica (SCHUMACHER; GRÜN; UNGER, 1999).

A MCM-48 sintetizada com a maior concentração de Nb (Si/Nb = 5) foi a amostra escolhida para ser analisada por microscopia eletrônica de varredura, sendo que o resultado está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Morfologia da amostra sintetizada utilizando o metal Nióbio in situ na relação (a) Si/Nb = 5.



Fonte: Autor (2020)

Como é possível observar na Figura 11, e comparando com a Figura 10, verifica-se que as amostras sintetizadas com ou sem a adição de nióbio mostraram morfologias semelhantes, o que demonstra que o metal não teve influência na formação da morfologia do material mesoporoso do tipo MCM-48.

Ainda, ambas as Figuras 10 e 11 apresentam imagens dos materiais mesoporosos sintetizados a temperatura ambiente, onde pode-se observar que os mesmos possuem formato esférico, característicos para este tipo de material. Todos os materiais obtidos são característicos de MCMs puras como observado em literatura (BREVET et al., 2016; LI et al., 2019).

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados apresentados, conclui-se que a utilização de resíduos industriais com altas concentrações de silício em sua estrutura, como a CCA, mostram-se viáveis para a síntese de materiais siliciosos, tornando o processo de síntese mais econômico e sustentável, tomando como exemplo a síntese da MCM-48 desenvolvida neste trabalho.

Os materiais obtidos através da utilização de CCA, tanto na sua forma pura quanto sintetizados com diferentes proporções molares de Nb, mostraram-se cristalinos de padrões bem definidos, confirmando a obtenção da estrutura da MCM-48. A incorporação de Nb ao material, em concentrações menores, não afetou sua estrutura, como demonstrado pela análise de adsorção de nitrogênio, onde a área superficial, tamanho e volume de poros não foram alterados, já para concentrações mais elevadas de Nb, temos uma diminuição na área superficial e no volume de poros do material. A morfologia dos materiais obtidos mostrou-se análoga aos resultados obtidos na literatura, sendo esta inalterada pela adição de Nb ao material.

Portanto, a síntese de materiais do tipo MCM-48 impregnados com diferentes concentrações molares de Nb, utilizando CCA como fonte de sílica, mostrou-se eficaz na obtenção dos mesmos.

6.1. Trabalhos Futuros

Para os materiais Nb-MCM-48 obtidos sugerem-se testes em aplicações em diversas áreas, como na catálise heterogênea, em reações de X, Y e Z, a altas temperaturas em fase líquida, onde as propriedades causadas pela implementação do nióbio a estrutura, como aumento da acidez, através de sítios ativos de Bronsted e Lewis e também devido as propriedades naturais do Nb.

Estes materiais também podem atuar como carga em borrachas e elastômeros, melhorando as propriedades finais do produto.

7. REFERÊNCIAS

ALSHAMERI, A. et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, v. 159, n. November 2017, p. 83–93, 2018.

ANILKUMAR, M.; HOELDERICH, W. F. A one step synthesis of caprolactam out of cyclohexanone by combined ammoximation and Beckmann rearrangement over Nb-MCM-41 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 87–93, 2015.

ANTONAKOU, E. et al. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. **Fuel**, v. 85, p. 2202–2212, 2006.

ARNALDO, J.; COSTA, S. Use of Ionic Liquid as Template for Hydrothermal Synthesis of the MCM-41 Mesoporous Material. **C. M. Silicon**, v. 11, p. 1–6, 2019.

AZAROFF, L. V.; WILSON, A. J. C. **Elements of X-ray crystallography**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1968.

BANERJEE, S. et al. Synthesis of substituted acetylenes, aryl-alkyl ethers, 2-alkene-4-ynoates and nitriles using heterogeneous mesoporous Pd-MCM-48 as reusable catalyst. **Tetrahedron**, v. 67, n. 32, p. 5717–5724, 2011.

BAŞGÖZ, Ö.; GÜLER, Ö. The unusually formation of porous silica nano-stalactite structure by high temperature heat treatment of SiO₂ aerogel synthesized from rice hull. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 370–380, 2020.

BHAGIYALAKSHMI, M. et al. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN / TEPA grafting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 928–938, 2010.

BISH, D. L.; POST, J. E. **Modern Powder Diffraction**. 20. ed. Chantilly VA: Mineralogical Society of America, 1989.

BLIN, J. L.; LÉONARD, A.; SU, B. L. Synthesis of large pore disordered MSU-type mesoporous silicas through the assembly of C16(EO)₁₀ surfactant and TMOS silica source: Effect of the hydrothermal treatment and thermal stability of materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 26, p. 6070–6079, 2001.

BLISSETT, R. et al. Valorisation of rice husks using a TORBED® combustion process. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 247–255, 2017.

BRAGA, R. M. et al. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca de arroz. **Holos**, v. 5, p. 40–49, 2013.

BREVET, D. et al. Self-encapsulation of a drug-containing ionic liquid into mesoporous silica monoliths or nanoparticles by a sol–gel process. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 86, p. 82916–82923, 2016.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego, CA: Harcourt Brace Jovanovic, Publishers, 1990.

CHEN, C. Y. et al. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Microporous Materials**, v. 2, n. 1, p. 27–34, 1993.

CHIARAKORN, S. Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk Ash Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk Ash. n. 2 January 2005, 2014.

CHIARAKORN, S.; AREEROB, T.; GRISDANURAK, N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, p. 110–115, 2007.

CHOU, K. SEN; TSAI, J. C.; LO, C. T. The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 2, p. 217–219, 2001.

CHU, K. D. S. C. T. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **American chemical Society**, v. 114, n. 14, p. 10834–10843, 1992.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd. ed. Cambridge: Addison-Wesley Longman, Inc., 1978.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras**. 1. ed. Porto Alegre - RS: ediPUCRS, 2007.

DELGADO MONS, R. et al. Effects of potential models on nitrogen adsorption on triangular pore: An improved mixed model for energetic characterization of activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 481, n. March, p. 1035–1043, 2019.

ENZWEILER, H.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. **Revista do centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM**, v. 17, p. 3284–3292, 2013.

FAO. FAO Rice Market Monitor. **Food and Agriculture Organization of the United States**, v. 21, n. 1, p. 1–38, 2018.

FAO. **World Food and Agriculture - Statistical Pocketbook 2019**. 2019. ed. Rome: Organization of the United Nations (FAO), 2019.

FERNANDES, G. J. T. et al. Synthesis characterization and acid properties of niobium-containing MCM-41. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 691–695, 2018.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of silica produced from rice husk ash: Comparison of purification and processing methods. **Materials Research**, v. 20, p. 519–525, 2017.

GAO, X. et al. Structural and reactivity properties of Nb–MCM-41: Comparison with that of highly dispersed Nb₂O₅/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 18–24, 2001.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, v. 86, n. 10, p. 1789–1795, 1982.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 1–17, 2003.

GUERRERO-PÉREZ, M. O. The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent. **Catalysis Today**, n. March, p. 0–1, 2019.

HAO, X. A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 38–47, 2006.

HOSSEINPOUR, N. et al. Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 171–179, 2009.

HSIEH, Y. Y. et al. Rice husk agricultural waste-derived low ionic content carbon–silica nanocomposite for green reinforced epoxy resin electronic packaging material. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 493–499, 2017.

HUANG, Y.; LO, S. Utilization of rice hull and straw. In: ELSELVIER INC. **Rice**. 4. ed. Elsevier Inc. in cooperation with AACC International, 2019. p. 627–661.

JANG, H. T. et al. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 5, p. 545–549, 2009.

JEHNG, J.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chem. Mater.**, v. 3, n. 1, p. 100–107, 1991.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource technology**, v. 73, p. 257–262, 2000.

KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura**. 5. ed. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Metais, 1989.

KUMAR, D. et al. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 109–116, 2001.

KUMAR, M. A.; KRISHNA, N. V.; SELVAM, P. Novel ionic liquid-templated ordered mesoporous aluminosilicates: Synthesis, characterization and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, n. August 2018, p. 172–179, 2019.

LI, H. et al. Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 244, n. 1–2, p. 33–40,

2006.

LI, R. et al. Synthesis of ZSM-5 / Siliceous Zeolite Composites for Improvement of Hydrophobic Adsorption of Volatile Organic Compounds. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 1–10, 2019.

,MAXIMOV, M. A.; GALUKHIN, A. V.; GOR, G. Y. Pore-Size Distribution of Silica Colloidal Crystals from Nitrogen Adsorption Isotherms. **Langmuir**, v. 35, n. 47, p. 14975–14982, 2019.

MÉNDEZ, F. J. et al. On the role of niobium in nanostructured Mo/Nb-MCM-41 and NiMo/Nb-MCM-41 catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Fuel**, v. 280, n. March, p. 118550, 2020.

MILLER, S. A.; CUNNINGHAM, P. R.; HARVEY, J. T. Rice-based ash in concrete: A review of past work and potential environmental sustainability. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 146, n. December 2018, p. 416–430, 2019.

MINTOVA, S. et al. Transformation of amorphous silica colloids to nanosized MEL zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 50, n. 2–3, p. 121–128, 2001.

MIRANDA, A. C. DE. **Síntese e Impregnação de Peneiras Moleculares Fe MCM-41 derivada de Sílica da Casca do Arroz**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN, 2011.

MISRAN, H. et al. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, n. 1–3, p. 8–13, 2007.

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A.; BARAKAT, M. A. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 48–53, 2015.

MUHAMMAD, N. et al. Synthesis and Physical Properties of Choline Carboxylate Ionic Liquids. **Journal of Chemical & engineering data**, v. 57, p. 2191–2196, 2012.

NATARAJAN, E.; NORDIN, A.; RAO, A. N. Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5–6, p. 533–546, 1998.

NAYAK, P. P.; NANDI, S.; DATTA, A. K. Comparative assessment of chemical treatments on extraction potential of commercial grade silica from rice husk. **Engineering Reports**, v. 1, n. 2, p. 1–13, 2019.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

OKUTANI, T. Utilization of silica in rice hulls as raw materials for silicon semiconductors . **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 19, n. 2, p. 51–59, 2009.

POSSAMAI, V. et al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175–1179, 2006.

PRASOMSRI, T. et al. Mesostructured zeolites: Bridging the gap between zeolites and MCM-41. **Chemical Communications**, v. 51, n. 43, p. 8900–8911, 2015.

R. P. P. ROMERO; P. C. PANTA, A. O. DE A. C. P. B. Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 2–5, 2016.

SANTANA COSTA, J. A.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 688–697, 2018.

SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2–3, p. 201–206, 1999.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. **Perspectiva**, v. 36, p. 113–125, 2012.

SHAH, B. A. et al. Green approach towards the synthesis of MCM-41 from siliceous sugar industry waste. **International Journal of Applied Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 497–514, 2017.

SOUZA, A. E. et al. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2774–2780, 2011.

SUBRAMANIAN, H. et al. Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones using Fe containing MCM-48 cubic mesoporous materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 330, n. 1–2, p. 66–72, 2010.

TAVAKOLI, F.; MAMAGHANI, M. Introduction of Ag / CuO / MCM - 48 as an efficient catalyst for the one - pot synthesis of novel pyran - pyrrole hybrids. **Wiley Applied Organometallic Chemistry**, v. 33, p. 1–16, 2019.

THOMMES, M. 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**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TWAIQ, F. A.; RAHMAN, A.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si / Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 64, p. 95–107, 2003.

VARTULI, J. C. et al. The Synthesis and Properties of M41S. **Molecular Sieves**, v. 1, p. 97–119, 1998.

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1- 4 SPEC., p. 13–24, 2000.

WANG, Y. et al. Synthesis of La and Ce modified X zeolite from rice husk ash for carbon dioxide capture. **Journal of Materials Research and Technology**, n. x x, 2020.

XU, J. et al. A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 20, p. 3690–3698, 1998.

YANG, S. et al. Competition of FAU and LTA in the synthesis system (TMA, Na) 2O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 3, p. 261–267, 2006.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1- 4 SPEC., p. 47–64, 2003.

ZIOLEK, M. et al. Template synthesis and characterisation of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements - TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 571–581, 2004.