

# SILICE OBTENIDA A PARTIR DE CÁSCARAS DE ARROZ COMO SOPORTE EN LA HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>: EFECTO DE LA INTERACCIÓN Ni-Ru

**Busilacchio, Valentina**

*INCAPE-CONICET, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional Del Litoral  
Directora: Faroldi, Betina*

**Área: Ingeniería**

## INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CO<sub>2</sub> contribuyen aproximadamente con el 78% del total de los gases de efecto invernadero. En este sentido la hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> posibilita la síntesis de un vector energético como lo es el CH<sub>4</sub>, siendo una opción prometedora cuando el hidrógeno es suministrado por medio de procesos limpios (M. Aziz y col., 2015).

En este trabajo se propone la síntesis de catalizadores metálicos soportados sobre SiO<sub>2</sub> para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. La sílice se obtuvo a partir de cáscaras de arroz. Teniendo en cuenta que en la provincia de Santa Fe se produjeron 199.350 toneladas de arroz durante la campaña 2017/2018 (Subsecretaría de Agricultura de la Nación, 2018), la utilización de la sílice como soporte catalítico confiere valor agregado a este residuo agroindustrial.

Los catalizadores de níquel soportados son utilizados en varias reacciones catalíticas, sin embargo, sigue siendo un desafío desarrollar catalizadores basados en Ni resistentes a la deposición de carbón. Una alternativa viable es la incorporación de un metal noble para obtener una mayor estabilidad.

Se sintetizaron catalizadores de Ni y Ni-Ru por impregnación húmeda del soporte. Además, se estudió como variante la adición de polietilenglicol (PEG) en la síntesis con el objetivo de modificar el tamaño de partícula y las interacciones Ni-Ru para evaluar su influencia en la actividad y selectividad de los sólidos para la reacción de hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub>.

## OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivos la obtención de SiO<sub>2</sub> de alta pureza a partir de cáscaras de arroz y la síntesis de catalizadores metálicos de Ni y Ni-Ru soportados sobre dicha sílice. Además, evaluar su desempeño catalítico en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

## METODOLOGÍA

### Obtención de sílice a partir de cáscaras de arroz

Las cáscaras de arroz fueron proporcionadas por una industria de la zona centro de Santa Fe, Argentina. Las mismas se lavaron con agua destilada para remover impurezas y se secaron en estufa a 353 K. Posteriormente, se trataron por separado con agua destilada y soluciones ácidas de concentración 0,5 M de CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y HCl a 333 K, se enjuagaron con agua destilada hasta pH neutro y se secaron en estufa a 353 K por 24 h. Luego, la calcinación se llevó a cabo en aire estático, con calentamiento de 2 K/min hasta 823 K, y se mantuvo a 823 K por 4 horas. Las muestras se denominaron SiO<sub>2</sub>-W, SiO<sub>2</sub>-A,

Título del proyecto: Captura y utilización de dióxido de carbono empleando nanomateriales desarrollados a partir de precursores de bajo costo o subproductos de la industria regional
Año convocatoria: 2016
Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral
Director/a: Betina Faroldi

SiO<sub>2</sub>-P y SiO<sub>2</sub>-C cuando fueron lavadas con agua, ácido acético, fosfórico o clorhídrico, respectivamente.

### Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Ni y Ni-Ru, soportados sobre la sílice SiO<sub>2</sub>-C (lavada con HCl) obtenida a partir de las cáscaras de arroz. Se prepararon sólidos mediante impregnación húmeda con las siguientes relaciones: 10 %p/p Ni y 1,6 %p/p Ru. Las muestras se secaron en estufa a 373 K y se calcinaron en mufla a 673 K por 5 h. Se denominaron Ni-IH y NiRu-IH. Se modificó el tamaño de las partículas de NiO mediante el agregado de polietilenglicol (PEG 400) a la solución de síntesis, obteniéndose los sólidos denominados Ni-P y NiRu-P.

### Caracterización y evaluación catalítica

Los sólidos se caracterizaron por diferentes técnicas tales como: Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).

La actividad y estabilidad de los sólidos se evaluó en un reactor convencional de lecho fijo. Se emplearon 50 mg de catalizador (tamizado a 210-420 μm). Los sólidos se redujeron a 673 K en una corriente de H<sub>2</sub> y luego se alimentó la mezcla reaccionante (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4). La corriente a la salida del reactor fue analizada por cromatografía gaseosa con detector TCD. La conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad hacia CH<sub>4</sub> se calcularon con las siguientes ecuaciones:

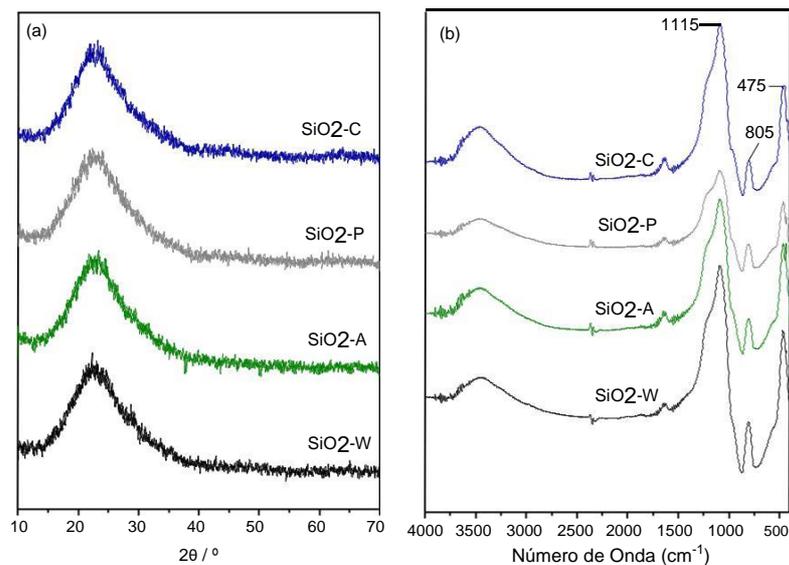
$$\text{Conversión de CO}_2 = 100 \times \frac{\text{CO}_2 \text{ entrada} - \text{CO}_2 \text{ salida}}{\text{CO}_2 \text{ entrada}} \quad (1)$$

$$\text{Selectividad hacia CH}_4 = 100 \times \frac{\text{CH}_4 \text{ formado}}{\text{CO}_2 \text{ entrada} - \text{CO}_2 \text{ salida}} \quad (2)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Sílice a partir de cáscaras de arroz

A partir de las cáscaras de arroz, se obtuvo un rendimiento global del 20% en SiO<sub>2</sub>.



**Figura 1.** (a) Difractogramas (DRX) y (b) Espectros de FT-IR.

En la Figura 1 (a) se muestran los difractogramas de DRX para la sílice obtenida a partir de los diferentes tratamientos. En todos los casos se observa un pico ancho con intensidad máxima a  $2\theta = 22^\circ$ , indicando la naturaleza amorfa de la sílice. Esto se debe a que las muestras fueron calcinadas a la misma temperatura, menor a la que ocurre la transformación cristalina de la sílice (R. Bakar y col., 2016). Además, se analizó el espectro FT-IR de las muestras. En la Figura 1 (b), las señales que aparecen en la región  $450-1300\text{ cm}^{-1}$  son típicos de la sílice. Las bandas a  $475$ ,  $805$  y  $1115\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con los enlaces Si-O-Si, Si-OH y Si-O, respectivamente. En la región de  $3200-3700\text{ cm}^{-1}$  aparece la señal correspondiente a vibraciones de los grupos O-H (T.Liou y col., 2011).

Para determinar los elementos químicos presentes y la pureza de la sílice producida a partir de las cáscaras de arroz se empleó FRX. Los resultados se adjuntan en la Tabla 1. Los tratamientos ácidos permitieron obtener muestras con un contenido de  $\text{SiO}_2$  mayor al 97%. Mientras que la muestra  $\text{SiO}_2\text{-W}$  presentó un contenido menor de sílice y se observa mayor proporción de impurezas con la presencia de azufre. Dentro de los tratamientos ácidos, cabe destacar que el ácido clorhídrico resultó más eficiente para la remoción de impurezas metálicas. Por este motivo, para la síntesis de catalizadores se utilizó este material ( $\text{SiO}_2\text{-C}$ ) que presenta una elevada superficie específica con un área BET de  $318\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .

**Tabla 1.** Contenido de sílice e impurezas metálicas.

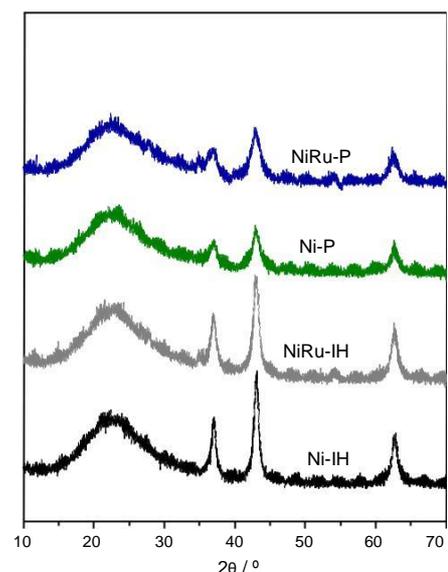
Elementos (%p/p)	$\text{SiO}_2\text{-W}^1$	$\text{SiO}_2\text{-A}^2$	$\text{SiO}_2\text{-P}$	$\text{SiO}_2\text{-C}$
$\text{SiO}_2$	95,419	97,238	98,123	98,109
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,119	2,391	1,753	1,854
CaO	0,78	0,285	0,074	-
MnO	0,293	0,044	0,023	0,012
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,032	0,027	0,016	0,014
CuO	0,012	0,011	0,011	0,011
$\text{SO}_3$	0,297	-	-	-

<sup>1</sup> También contiene impurezas de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SrO}$ . <sup>2</sup> También contiene impurezas de  $\text{ZnO}$

### Catalizadores de Ni y Ni-Ru soportados

La Figura 2 muestra los difractogramas de los catalizadores mono y bimetálicos calcinados. En todos los casos se observa el halo característico de la sílice amorfa a  $2\theta$  entre  $10-40^\circ$ . Se identificaron los picos en las posiciones  $2\theta = 37,2$ ,  $43,3$  y  $62,9^\circ$  que pueden asignarse al  $\text{NiO}$  [JCPDS 71-1179]. Mientras que los picos en las posiciones  $2\theta = 28,1$ ,  $35,1$  y  $54,5^\circ$  pueden asignarse al  $\text{RuO}_2$  [JCPDS 43-1027]. Las muestras tienen igual carga de Ni y los picos presentan diferente ancho e intensidad lo que es atribuido a diferentes tamaños de cristales.

Se estimó el tamaño de cristal medio de  $\text{NiO}$ , mediante la ecuación de Scherrer midiendo el ancho a la altura media del pico de mayor intensidad del  $\text{NiO}$  ( $2\theta = 43,3^\circ$ ). Los resultados se muestran en la Tabla 2. Se observa que los catalizadores bimetálicos presentan menor tamaño de cristallita que los monometálicos y que el empleo de PEG en la síntesis permitió obtener un menor



**Figura 2.** Difractogramas (DRX) de los catalizadores.

tamaño del cristal de NiO. Otros autores han reportado un comportamiento similar (N. Yao y col., 2011).

**Tabla 2.** Tamaño de cristal medio de NiO y Ni<sup>0</sup> calculado con la ecuación de Scherrer.

Sólidos	dp NiO (nm) <sup>1</sup>	dp Ni <sup>0</sup> (nm) <sup>2</sup>
Ni-IH	15,8	15,8
NiRu-IH	11,9	8,4
Ni-P	10,1	16,7
NiRu-P	7	17,9

<sup>1</sup> Antes de la reacción. <sup>2</sup> Después de la reacción

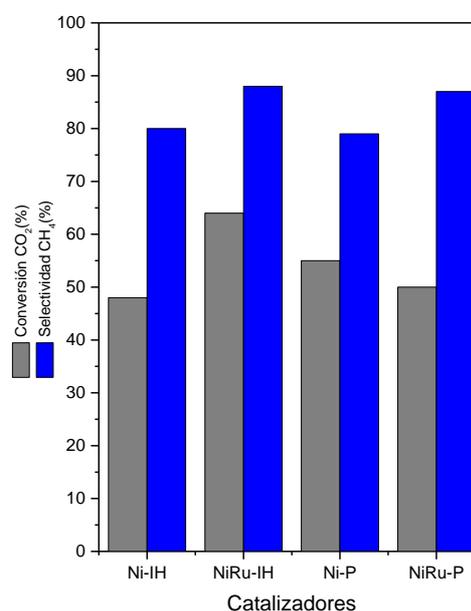
de la actividad cercana al 10% después de 10 horas. Los catalizadores bimetalicos presentan una selectividad hacia CH<sub>4</sub> mayor al 90% siendo estables por más de 40 horas. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede destacar que el Ru brinda estabilidad y selectividad al catalizador.

En los difractogramas de las muestras, luego de ser usadas en la reacción (no mostrados), se identificaron los picos a  $2\theta = 44,54$  y  $51,89^\circ$  atribuibles a la especie Ni<sup>0</sup> [JCPDS83-2071], es decir que el Ni está reducido después de ser sometido a las condiciones de reacción. El tamaño de cristalita de Ni<sup>0</sup> se muestra en la Tabla 2.

El catalizador NiRu-IH presenta el mejor desempeño en la reacción, lo cual indicaría que la reacción de metanación depende del tamaño de cristalita del Ni (B. Liu, N. Yao, S.Li, J. Wang, D. Lv, X. Li, 2016). Esto puede estar relacionado con el grado de interacción metal-metal y metal-soporte. Este catalizador presenta mayor tamaño de partícula y las mismas son estables. Mientras que las partículas del NiRu-P no son estables, sino que el tamaño de cristal crece (Tabla 2).

En la Figura 3 se muestran resultados de la evaluación catalítica de los sólidos mono y bimetalicos. La estabilidad de los mismos se evaluó en condiciones de reacción (W/F = 1 mg mL<sup>-1</sup>) a 673 K durante al menos 24 horas.

Para el caso de Ni-IH y Ni-P se alcanzaron conversiones superiores al 45% y selectividades del 80%, sin embargo, presentaron una disminución



**Figura 3.** Evaluación catalítica a 673 K.

## CONCLUSIONES

A partir de un residuo de la industria agrícola de la región se obtuvo sílice amorfa con un grado de pureza mayor al 98%. Se sintetizaron catalizadores de Ni y Ru soportados sobre SiO<sub>2</sub>. Se obtuvieron distintos tamaños de cristalita de NiO. La incorporación de Ru al catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub> mejoró el desempeño catalítico generando un aumento de la estabilidad y selectividad.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Karelavic, P. Ruiz, P, 2012, 113-114, 237-249.  
 B. Liu, N. Yao, S.Li, J. Wang, D. Lv, X. Li, 2016. Chem. Engineering J., 304, 476-484.  
 N. Yao, H. Ma, Y. Shao, C. Yuan, D. Lv, X. Li, 2011. J. Mater. Chem., 1, 17403-17412.  
 M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, 2015, Green Chemistry, 17, 2647-2663.  
 R. Bakar, R. Yahya, S. Gan, 2016. Procedia Chemistry, 19, 189-195. T.Liou,  
 C. Yang, 2011. Materials Science and Engineering B, 176, 521-529.