

APROVECHAMIENTO DE LA CÁSCARA DE ARROZ PARA LA GENERACIÓN DE SÍLICE Y SU EMPLEO COMO SOPORTE EN CATALIZADORES

Romero, Camila¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-FIQ-UNL
Directora: Faroldi, Betina

Área: Ingeniería

Palabras claves: Sílice, Cáscara de Arroz, Residuo Agroindustrial.

INTRODUCCIÓN

Los residuos de la industria agrícola, y principalmente la industria arroceras, se generan en grandes cantidades en la provincia de Santa Fe. En la actualidad, estos materiales no tienen ninguna aplicación, por lo que representan un problema tanto para las empresas generadoras como para los vecinos y el medio ambiente. Para solucionar este inconveniente y, además, otorgar valor agregado a un producto de desecho se propone utilizar las cáscaras de arroz para la producción de sílice (SiO_2) amorfa de alta pureza y tamaño de partículas nanométricas.

Para la mitigación del cambio climático, el uso de CO_2 como materia prima en el desarrollo de productos y servicios está abierto a nuevas oportunidades, la reacción de metanación de CO_2 ha cobrado gran interés en las últimas décadas, esencialmente cuando el H_2 es suministrado por medio de procesos limpios. El desempeño de los catalizadores durante la reacción de metanación puede verse influenciado por las especies de los metales activos, el soporte, los promotores y las estrategias de síntesis. Como metal no noble, el Ni exhibe una buena actividad y selectividad, y un bajo costo, sin embargo, estos catalizadores tienden a favorecer la reacción inversa de Water-Gas Shift, lo que resulta en una desactivación debido a la sinterización del metal y la deposición de carbón, entonces, la incorporación de un metal noble como el Ru, mejora la dispersión y reducibilidad del Ni, y una mayor capacidad de disociación de H_2 , aumentando también la selectividad hacia CH_4 .

Título del proyecto: DESARROLLO DE MATERIALES SUSTENTABLES A PARTIR DE
CÁSCARAS DE ARROZ PARA SU APLICACIÓN EN ESTRATEGIAS DE REDUCCIÓN DE
EMISIONES DE DIÓXIDO DE CARBONO

Instrumento: CAI+D Orientado

Año convocatoria: 2023

Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral

Director/a: Faroldi, Betina



OBJETIVOS

- Valorización de residuo agroindustrial para el desarrollo de materiales con aplicaciones tecnológicas.
- Producción de sílice de alta pureza para ser empleada como materia prima y aditivo en diversas aplicaciones.
- Optimización del tratamiento de lavado.
- Incorporar fases activas sobre los soportes para obtener un catalizador en el cual el CO_2 capturado se combine con H_2 para producir CH_4 .

METODOLOGÍA

Síntesis de sílice a partir de cáscaras de arroz

Estos ensayos se realizaron a partir de cáscaras de arroz proporcionadas por una empresa ubicada en la localidad de San Javier al Norte de la provincia de Santa Fe.

Las mismas fueron lavadas con agua destilada a temperatura ambiente. Posteriormente, se trataron con una solución de HCl o ácido cítrico a distintas concentraciones a 60°C , luego se realizaron lavados sucesivos con agua destilada hasta obtener un pH neutro y se calcinaron en mufla a 550°C durante 6h. Todos los lavados y tratamientos se realizaron en agitación.

Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Ni-Ru soportados sobre sílice. Se prepararon mediante impregnación húmeda. Las muestras se secaron en estufa a 80°C y se calcinaron luego en mufla a 400°C .

Los catalizadores obtenidos fueron Ni 5%-Ru X siendo siempre la concentración de Ni de 5% p/p y X representando las distintas concentraciones de Ru siendo estas de 0,4, 0,8 y 1,2% p/p.

Evaluación catalítica

La selectividad y conversión de los catalizadores se evaluó en un reactor de lecho fijo. Los sólidos se redujeron a 400°C durante 2 horas en una corriente de H_2 y luego se alimentó la mezcla reaccionante ($\text{H}_2/\text{CO}_2 \sim 4$) y Ar. La corriente de salida del reactor fue analizada por cromatografía gaseosa. La conversión de CO_2 y la selectividad de CH_4 se calcularon con las ecuaciones (1) y (2), respectivamente,

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

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



Resultados

Se evaluaron varios métodos de purificación de la SiO_2 con el fin de optimizar esta etapa. Primero se empleó solamente agua destilada a distintas temperaturas. Posteriormente, se utilizó para el tratamiento una solución de ácido clorhídrico 3 M, obteniéndose mejores valores de concentraciones de SiO_2 en estos casos. El ácido clorhídrico es un compuesto que permite obtener buenos resultados de pureza de SiO_2 , pero tiene como desventaja que la manipulación del mismo debe realizarse en ambiente adaptados con campanas de extracción debido a sus vapores fumantes. Por este motivo se analizó el reemplazo del mismo con un ácido menos costoso, menos peligroso en la manipulación y además más amigable con el medio ambiente como es el ácido cítrico.

El primer experimento se realizó con una concentración de 0,005 M y luego se fue disminuyendo la concentración en experiencias posteriores hasta alcanzar los 0,000625 M.

En la tabla 1 se presentan los resultados (reportados en % P/P del correspondiente óxido) obtenidos de los materiales, después de ser quemados a 550°C , mediante el método de fluorescencia de rayos X. Se indica la composición de la solución y la temperatura de lavado.

Tabla 1. Composiciones de SiO_2 obtenidas luego de tratamiento ácidos empleados en distintas alícuotas de cáscaras de arroz.

Solución de lavado	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Concentración solución de lavado (M)	Composición SiO_2 (%p/p)
Agua destilada	60	-	95,7
Agua destilada	30	-	94,5
Ácido clorhídrico	60	3	99,9
Ácido clorhídrico	T ambiente	3	91,6
Ácido clorhídrico ¹	60	3	97,9
Ácido Cítrico	60	0,005	99,3
Ácido Cítrico	60	0,0025	98,8
Ácido Cítrico	60	0,00125	98,3
Ácido Cítrico	60	0,000625	97,8

Como puede observarse en la tabla se obtuvieron materiales con elevadas concentraciones de SiO_2 (valores cercanos al 98%) aun trabajando con concentraciones de 0,000625 M. Los otros elementos presentes en los materiales fueron K_2O , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 , MnO , Fe_2O_3 , ZnO , MgO , CuO y SrO .

Se empleó como soporte de los catalizadores el material de SiO_2 obtenido luego del tratamiento con ácido clorhídrico con la mejor concentración. Posteriormente se analizará el mejor material obtenido con el tratamiento con ácido cítrico. Además, no se descarta el tratamiento con otros ácidos orgánicos.

¹ No se utilizó agua destilada para preparar la solución

Las gráficas obtenidas a partir de las ecuaciones (1) y (2) en función de la temperatura se muestran a continuación:

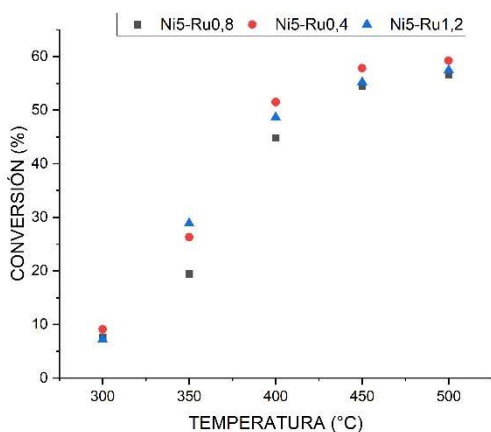


Figura 1. Conversión de los distintos catalizadores a las distintas temperaturas de trabajo

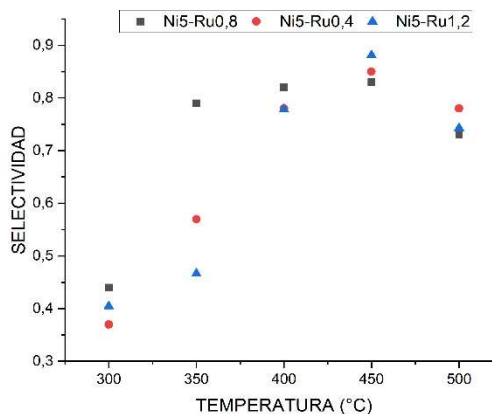


Figura 2. Selectividad de los distintos catalizadores a las distintas temperaturas de trabajo.

La Figura 1 muestra la conversión en función de la temperatura para los tres catalizadores sintetizados. Puede observarse, que el catalizador con 0,8%p/p de Ru mostró los menores valores conversión en el rango analizado. Por otra parte, el catalizador con menor contenido de Ru (0,4%) alcanzó valores de conversión similares en todo el rango en comparación con el catalizador con el mayor contenido de Ru (1,2%p/p). Además, el catalizador Ni5-Ru0,4 mostró los mayores valores de conversiones en el rango entre 400 y 500°C.

La Figura 2 compara la selectividad en el mismo rango de temperatura que la Figura 1. Se pueden observar algunas diferencias de los valores a bajas temperaturas mientras que en el rango entre 400 y 500°C los tres catalizadores muestran valores de selectividades similares.

CONCLUSIONES

A partir del residuo de una industria se obtuvo sílice con un grado de pureza elevado (>99%). Se sintetizaron catalizadores de Ni-Ru soportados sobre SiO₂. Se estudió la influencia del agregado de diferentes cantidades de Ru en las propiedades catalíticas de los sólidos utilizados. Y seguidamente, se estudió el desempeño catalítico en cierto rango de temperatura. Se concluye que el agregado de Ru en baja proporción mejora la selectividad y se obtienen conversiones que, aunque dependan de la temperatura, son mayores cuando el agregado de Ru es 0,4%.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Aziz, MA; Jalil, AA; Hassan, NS; Bahari, MB; Hatta, AH, 2024. Kinetic exploration of CO₂ methanation over nickel loaded on fibrous mesoporous silica nanoparticles (CHE-SM). Process Safety and Environmental Protection, 186, 1229-1241.

Paviotti, M. A.; Faroldi, B; Cornaglia, L., 2021. Ni-based catalyst over rice husk-derived silica for the CO₂ methanation reaction: Effect of Ru addition. J. Environmental Chemical Engineering, 9, 105173-104186.