



SÍNTESE DA ZIRCÔNIA SULFATADA UTILIZANDO O MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO

Juan Nicolas Andrade Cavalcante¹; José Otávio Peroba Nascimento Santos²; Carlos Eduardo Pereira³; Bianca Viana de Sousa⁴;

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – nicolas.engq@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – otaviosantoseq@gmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – dudaduda5@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – bianca@deg.ufcg.edu.br

RESUMO

Catalisadores baseados em óxidos sulfatados possuem diversas aplicações industriais, principalmente em reações que necessitam uma demanda de sítios ácidos fortes. Este trabalho teve como objetivo obter o óxido de zircônio sulfatado (zircônia sulfatada) pelo método da precipitação. As amostras foram obtidas por hidrólise do oxiclreto de zircônio com hidróxido de amônio. Preparou-se uma solução 1 mol.L⁻¹ de zircônio, dissolvendo-se o oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) em água destilada. Foram adicionados, simultaneamente, as soluções de zircônio e uma solução concentrada (25%) de hidróxido de amônio a um béquer com a proporção de 1:1 em volume. Todo o processo foi realizado sob agitação constante e a temperatura de 25°C. Os sólidos secos foram impregnados com uma solução aquosa de ácido sulfúrico em três concentrações a fim de analisar o efeito da concentração no processo de sulfatação, utilizou-se as concentrações de 0,5, 1 e 1,5 mol.L⁻¹. Através da caracterização, observou-se a formação das fases tetragonal e monoclinica nas amostras antes e após o processo de sulfatação.

Palavras Chave: zircônia, precipitação, hidrólise.

1. INTRODUÇÃO

Devido as propriedades perigosas de ácidos líquidos tais como HF e H₂SO₄ comumente empregado na indústria petroquímica atual, um grande esforço tem sido focado no desenvolvimento de sólidos ácido. Óxidos de metais sulfatados, zircônia sulfatada especialmente (abreviado como SZ), têm atraído grande atenção nos últimos anos porque demonstram alta atividade catalítica em isomerização esquelética de alcanos a temperaturas relativamente baixas.

O emprego de sólidos ácidos, como catalisadores, tem trazido algumas vantagens aos processos industriais, uma vez que facilitam a separação do catalisador dos produtos, permitindo sua regeneração e reutilização, diminuem a corrosão dos reatores além de evitar o descarte de lodos ácidos no meio ambiente [PEREIRA A., 2004].

A atividade catalítica da zircônia sulfatada depende significativamente do método de preparação e do tratamento ativo. Um dos fatores que controlam a atividade catalítica da zircônia sulfatada é sua área superficial e a quantidade de



sulfato na superfície [PARVULESCO et al., 1998].

Diversos métodos de preparação da zircônia sulfatada são descritos na literatura. De acordo com Yadav e Nair (1999), estes métodos diferem principalmente no tipo de precursor, tipo de agente precipitante, tipo de agente sulfatante e temperatura de calcinação. Sun *et al.* (2005) utilizou a metodologia “solvent-free” ou método a seco, em que os reagentes, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$, são misturados em estado sólido, sem nenhum tipo de solubilização. Já Gore e Thomson (1998) utilizaram o método de precipitação e o mesmo agente precursor, porém com agente precipitante sendo NH_4OH [RAIA, R. Z., 2013].

Apesar da intensa pesquisa sobre a SZ, ainda hoje, sua estrutura é bastante controversa. Atualmente são apresentados diversos modelos estruturais para a zircônia sulfatada e para a formação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. A forte acidez desse sólido é gerada devido à introdução dos grupos sulfatos na superfície. Entretanto, os modelos propostos pelos autores divergem, principalmente, quanto à forma como os grupos sulfatos estão coordenados à superfície [BRUM, S. B., 2010].

Apesar de grande divergência entre os modelos, há um consenso entre os autores que a estrutura da SZ e, conseqüentemente, sua acidez são extremamente afetadas pelo método de preparação, além dos precursores, o agente de sulfatação, o tempo e a temperatura de calcinação.

Tangchupong et al. (2010) testaram a influência da temperatura de calcinação nas características da zircônia sulfatada sintetizada pelo método de precipitação e de uma zircônia sulfatada comercial. Os resultados de difração de raios X demonstraram que a temperatura de calcinação teve impacto significativo na

fase cristalina do catalisador. No catalisador sintetizado a fração da fase tetragonal teve uma redução de 3,3% e no comercial, a redução chegou a 88,3%, quando a temperatura foi elevada de 450 para 700 °C. Além disso, o impacto da mesma variação de temperatura sobre a área superficial específica foi de 232,2 m^2/g para 60 m^2/g e 187,1 m^2/g para 29,4 m^2/g para os catalisadores sintetizado e comercial, respectivamente.

Corma *et al.* (1994) verificaram a influência do pH de precipitação na síntese da zircônia sulfatada e concluíram que a fase tetragonal, a mais importante, pois é responsável pela acidez do catalisador, é obtida em pH de precipitação mais alto em comparação com a fase monoclinica, obtida em pH mais baixo.

Apesar da atividade catalítica da SZ e as vantagens na sua utilização serem evidentes, seu grande inconveniente é a sua rápida desativação. Diferentes causas foram relatadas, entre elas, as duas mais apontadas são as desativações pela formação de coque nos sítios ativos e por lixiviação de grupos sulfatos.

Uma das alternativas para proteger os catalisadores de venenos e aumentar sua estabilidade é dispersá-lo sobre um suporte. O suporte catalítico, além de aumentar a atividade do catalisador pelo aumento da sua área superficial, adsorve, preferencialmente, o veneno, que desativaria o catalisador, devido à sua estrutura 14 porosa. Além disso, o suporte pode ligar-se quimicamente com a fase ativa, aumentando a sua estabilidade.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar zircônia através do método da precipitação e verificar o efeito da concentração de ácido sulfúrico no processo de sulfatação.



2. METODOLOGIA

2.1. Obtenção da Zircônia

As amostras foram obtidas por hidrólise do oxicloreto de zircônio com hidróxido de amônio. Preparou-se uma solução 1 mol.L^{-1} de zircônio, dissolvendo-se aproximadamente 32,54 g de oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) em água destilada. Adicionou-se, simultaneamente, as soluções de zircônio e uma solução concentrada (25%) de hidróxido de amônio (NH_4OH) a um béquer contendo 50 mL de água destilada. As soluções foram adicionadas com a mesma vazão e o sistema foi mantido sob agitação e à temperatura ambiente durante o processo. Após a adição completa da solução de oxicloreto de zircônio, a solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante, empregando-se um rotaevaporador. Após a maturação o gel seguiu para o processo de lavagem com água destilada para eliminação de cloretos. Após a lavagem procurou-se estabilizar o pH da amostra entre 9 e 10 utilizando uma solução diluída de hidróxido de amônio (25%). O gel foi secado em estufa a 120°C por um período de 12 h. O material seguiu então para o processo de calcinação, onde manteve-se a amostra sob um fluxo de ar sintético em condições estáticas de 550°C por 4 h e uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2. Processo de sulfatação

A amostra de zircônia calcinada foi tratada em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) à 0,5, 1 e $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o tempo de impregnação foi de 30 min e a relação de 5mL da solução de ácido sulfúrico por grama de zircônia. O processo foi conduzido sem agitação, tempo de secagem de 12h e temperatura de 120°C .

2.3. Caracterizações

2.3.1. Difratometria de raio X (DRX):

As difrações de raios-X (DRX) no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45° . Os valores de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = $1,5418 \text{ \AA}$;

d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller

2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), possibilita a obtenção de imagens que permitem visualizar com apreciável detalhe os aspectos da microestrutura do material. As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. Para a obtenção das micrografias, os corpos de provas foram cortados em formas quadráticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X da amostra de zircônia pura.

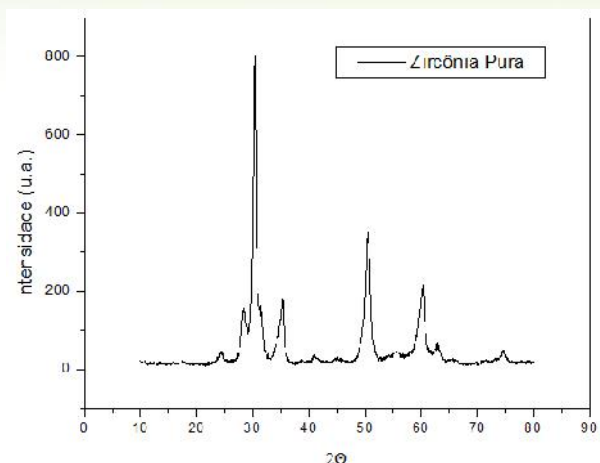


Figura 1: Difratoograma da zircônia pura obtida pelo método da precipitação.

Através do difratograma de raios X apresentado na Figura 1, verifica-se que a estrutura formada apresentou os picos característicos da zircônia de acordo com alguns trabalhos realizados por Garcia et al. (2008), Dosuna-Rodríguez et al. (2011) e Corma et al. (1994). De acordo com Dosuna-Rodríguez et al. (2011), o pico localizado em $2\theta = 30^\circ$ é atribuído à fase tetragonal da zircônia e a fase monoclinica é caracterizada por picos em $2\theta = 24^\circ, 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$. De acordo com Brum et al. (2011) a fase tetragonal é a mais desejável, pois implica uma maior acidez ao catalisador e, conseqüentemente, uma maior atividade catalítica do mesmo.

Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de zircônia após o processo de sulfatação com ácido sulfúrico à 0,5, 1 e 1,5 mol.L⁻¹ respectivamente.

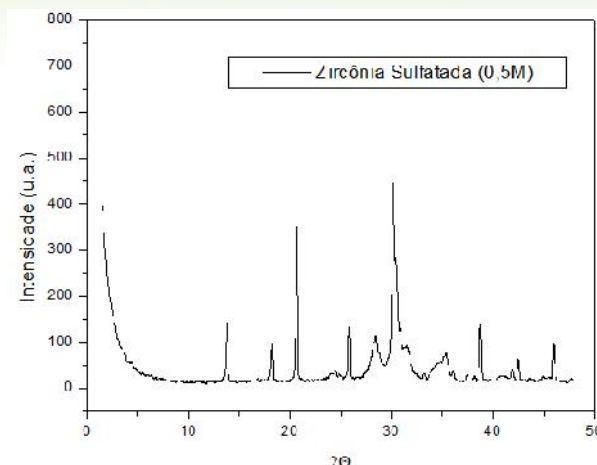


Figura 2: Difratoograma da zircônia após a sulfatação com ácido na concentração 0,5 mol.L⁻¹.

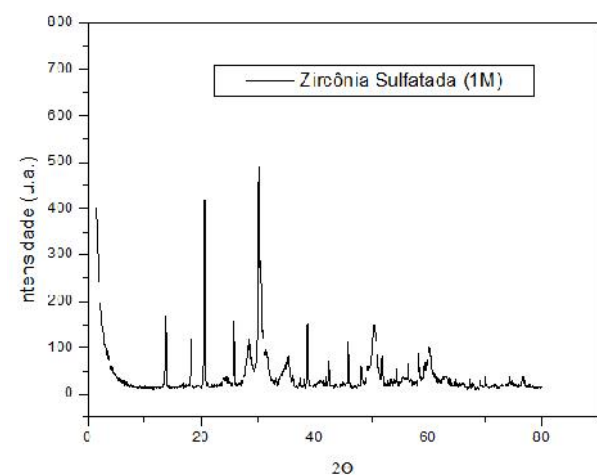


Figura 3: Difratoograma da zircônia após a sulfatação com ácido na concentração 1,0 mol.L⁻¹.

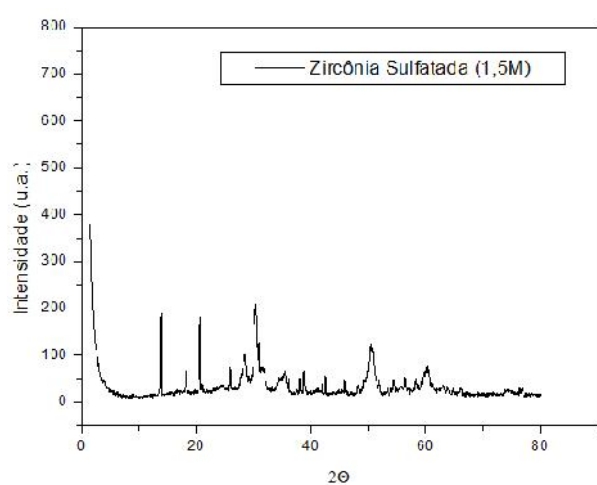




Figura 4: Difratoograma da zircônia após a sulfatação com ácido na concentração 1,5 mol L⁻¹.

Através dos difratogramas apresentados nas Figuras 2, 3 e 4, observou-se que o aumento da concentração de ácido sulfúrico ocasionou a diminuição do pico característico referente a fase tetragonal da zircônia ($2\theta = 30^\circ$), ocorrendo uma alteração da estrutura cristalina da zircônia em decorrência do processo, com perda de cristalinidade, como também, o desaparecimento de alguns picos o que nos mostra que o processo de sulfatação causa um colapso parcial na estrutura do sólido, e o efeito se mostrou menor para a fase monoclinica, visto que em todas as concentrações a fase monoclinica se manteve presente.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados a micrografia a eletrônica de varredura (MEV) para a zircônia antes e depois do processo de sulfatação (0,5 M de ácido), respectivamente. Vale salientar que, tanto a zircônia pura como a zircônia sulfatada, os sólidos apresentaram a mesma morfologia. Pode-se observar a formação de alguns grumos (circulados nas imagens) de partículas menores sobre os aglomerados com diâmetros de aproximadamente, 12,67 μm para a zircônia pura e 10,79 μm para a zircônia sulfatada. A Figura 6 apresenta regiões mais claras ao redor dos aglomerados devido ao processo de sulfatação (Patel et al, 2013). Além de uma maior desagregação e diminuição no valor médio dos diâmetros das partículas anteriormente explicitados.

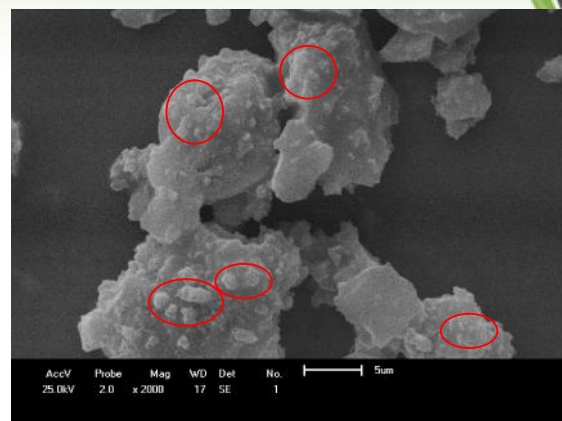


Figura 5: Micrografia da zircônia pura

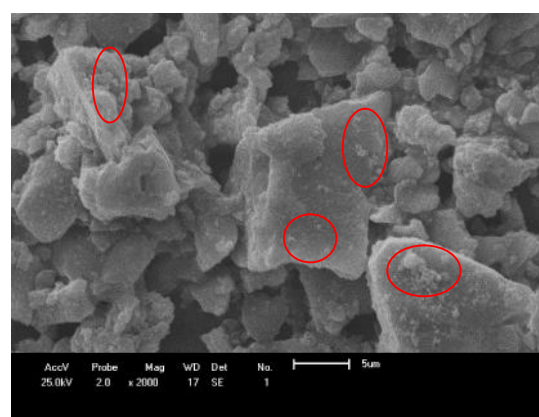


Figura 6: Micrografia da zircônia sulfatada à 0,5 M.

4. CONCLUSÕES

A metodologia da precipitação se mostrou adequada na obtenção do óxido de zircônio, visto que pela análise DRX obteve-se a formação estrutural da zircônia nas fases tetragonal e monoclinica. O aumento da concentração do ácido no processo de sulfatação ocasionou uma diminuição na intensidade dos picos referentes à fase tetragonal da zircônia. As micrografias revelam que o processo de sulfatação também provocou desagregação das partículas de zircônia.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao PET/LACCBIO/DEQ/UFCG /FNDE/CAPES.



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUM, S. S.; DOS SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósito carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. *Química Nova*, Vol. 34 (9), pp. 1511-1516, 2011.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M. I.; LÓPEZ NIETO, J. M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 116, pp. 151-163, 1994.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. *Catalysis Today*, Vol. 167, pp. 56-63, 2011.

FASOLO, W. V. Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas. Tese de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais, 2006. 120p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP.

PARVULESCU, V.; CMAN, S.; PARVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; PONCELET, G. Reaction of hexane, cyclohexane, and methylcyclopentane over gallium-, indium-, and thallium-promoted sulfated zirconia. *Journal of Catalysis*, v.180, p.66-84, 1998.

PEREIRA, A. L. C., Efeito das Condições de Preparação sobre as Propriedades do Óxido de Zircônio Sulfatado Contendo Ferro, Tese de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2004.

RAIA, R. R., Síntese e Caracterização do Catalisador Zircônia Sulfatada Obtido Em Diferentes Métodos de Sulfatação Para Catálise Ácida, 2013.

SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG, J.; DENG, F.; XIAO, F. Solvent-Free preparation of nanosized sulfated zirconia with brønsted acidic sites from a simple calcinations. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109 (7), pp. 2567-2572, 2005.

TANGCHUPONG, N.; KHAODEE, W.; JONGSOMJIT, B.; LAOSIRIPOJANA, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis. *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, pp. 121-126. 2010.

YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 33, pp. 1-48, 1999.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N.; Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. *Renewable Energy*, v. 51, p. 227-233, 2013.