



INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SULFATAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E ACIDEZ DO CATALISADOR ZIRCÔNIA SULFATADA

Rodrigo Zunta Raia¹, Pedro Augusto Arroyo², Pedro Ivo Silva Palácio³, Elciane Regina Zanatta⁴, Silvio Miguel Parmegiani Marcucci⁵, Lidiane Sabino da Silva⁶

RESUMO: Amostras de óxido de zircônio foram preparadas utilizando o método de precipitação em NH_3 , com controle de pH de precipitação. A sulfatação ocorreu por impregnação dos mesmos óxidos, em soluções 0,5M de H_2SO_4 , variando-se o tempo da mesma, verificando a sua influência na formação da fase tetragonal e monoclinica do catalisador. Os resultados mostram que o tempo de sulfatação possui influência direta na força ácida dos catalisadores, devido a maior intensidade dos picos tetragonais, que se caracterizam por fornecer uma maior acidez para os catalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: Zircônia Sulfatada; Sulfatação; Tetragonal; Monoclinica.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos sulfatados apresentam propriedades interessantes para diversos tipos de reação (CORMA *et al.*, 2009). Recentes estudos, provindos principalmente após Hino e Arata (1979) mostrarem que o butano poderia ser transformado em isobutano em temperatura ambiente utilizando zircônia sulfatada, têm mostrado que este catalisador possui um alto poder de catálise sobre reações de interesse industrial, tais como isomerização de hidrocarbonetos, craqueamento, alquilação e esterificação (BRUM *et al.* 2011).

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, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 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 .

¹ Dicente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. rodrigoraia@gmail.com;

² Docente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. arroyo@deq.uem.br;

³ Dicente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. pedroivo.sp@hotmail.com;

⁴ Docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus de Medianeira, Medianeira, PR-Brasil. elciane.z@hotmai.com;

⁵ Dicente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. silviomarcucci@gmail.com;

⁶ Dicente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. lidiane_eq@hotmail.com;

Além disso, o pH de precipitação durante a solução sol-gel e a temperatura de calcinação também são destacadas como sendo de fundamental importância para o aumento da atividade da zircônia sulfatada (YADAV e NAIR, 1999)

Corma *et al.* (1994) verificou a influência do pH de precipitação na síntese da zircônia sulfatada e concluiu que a fase tetragonal, mais importante, é obtida em pH de precipitação mais alto em comparação com a fase monoclinica, obtida em pH mais baixo. Tangchuponga *et al.* (2010) testaram o efeito da temperatura de calcinação nas características da zircônia sulfatada e constataram que com o aumento da temperatura de calcinação há também o aumento no tamanho dos cristais e na fração de fase monoclinica no catalisador.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi de verificar a influência do tempo de sulfatação na formação das fases tetragonal e monoclinica do catalisador zircônia sulfatada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese completa da zircônia sulfatada, primeiramente fez-se necessário a obtenção do óxido de zircônia hidratado. Através do método de precipitação, adicionou-se oxicloreto de zircônia ($ZrOCl_{12} \cdot 8H_2O$), em uma solução de hidróxido de amônia (NH_4OH), contendo 30% de NH_3 . A adição do sólido ocorreu sob vigorosa agitação, à temperatura ambiente, e o pH final foi determinado em 8,3, de acordo com experimentos realizados por Corma *et al.* (1994). Em seguida, o produto foi filtrado e lavado com água destilada em abundância (aproximadamente 2 litros) e seco "overnight" a $160^\circ C$.

O processo de sulfatação do óxido de zircônia ocorreu por impregnação, com os tempos de 1 e 24 horas, com uma solução de H_2SO_4 0,5 molar, utilizando aproximadamente $5cm^3$ por grama de óxido a ser impregnado. Posteriormente foi realizada a filtração e secagem "overnight" do catalisador produzido. Por fim o processo de calcinação ocorreu a $550^\circ C$, com rampa de aquecimento de $1^\circ C \cdot min^{-1}$, durante um período de 3 horas.

As amostras produzidas foram analisadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá por difratometria de raio-x em um equipamento modelo XRD-6000 da marca Shimadzu, radiação $CuK\alpha$, com uma varredura de 20 a 65° (2θ) e velocidade de varredura de $0,1^\circ \theta \cdot min^{-1}$, por adsorção de dessorção de nitrogênio, realizada a $77K$, em um equipamento modelo ASAP 2020, marca Micromeritics, e por dessorção a temperatura programa de amônia, em um equipamento modelo Chembet-3000, marca Quantachrome Instruments, com adsorção de amônia realizada a $100^\circ C$ e dessorção na faixa de $100^\circ C$ até $700^\circ C$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a síntese e sulfatação as amostras dos catalisadores foram analisadas por difração de raios-X visando à caracterização da estrutura formada. A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras sulfatadas em 01 e 24 horas. Verifica-se que a fase monoclinica não é apresentada no catalisador com sulfatação de 24 horas, porém a intensidade da fase tetragonal é menor no mesmo catalisador. 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.

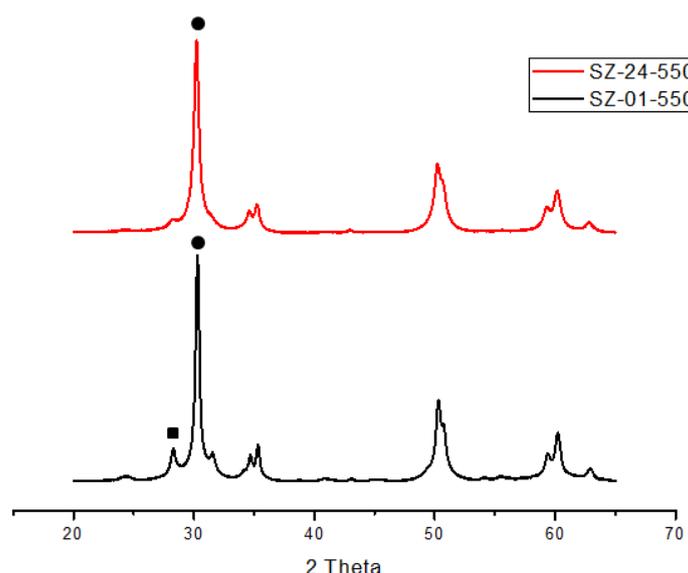


Figura 1: Difratorômetro de raio-x das amostras de zircônia sulfatada com sulfatação de 01 e 24 horas. (●) Fase Tetragonal e (■) Fase Monoclínica.

As análises de TPD-NH₃ foram realizadas com o objetivo de quantificação da acidez das amostras. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a fase tetragonal possui maior influência no valor da acidez total do catalisador que a fase monoclinica, pois apresentando, mesmo em quantidades pequenas, a fase monoclinica, a amostras SZ-01-550 apresentou uma maior acidez que a amostra SZ-24-550, que não possui picos de fase monoclinica, porém uma intensidade menor de fase tetragonal.

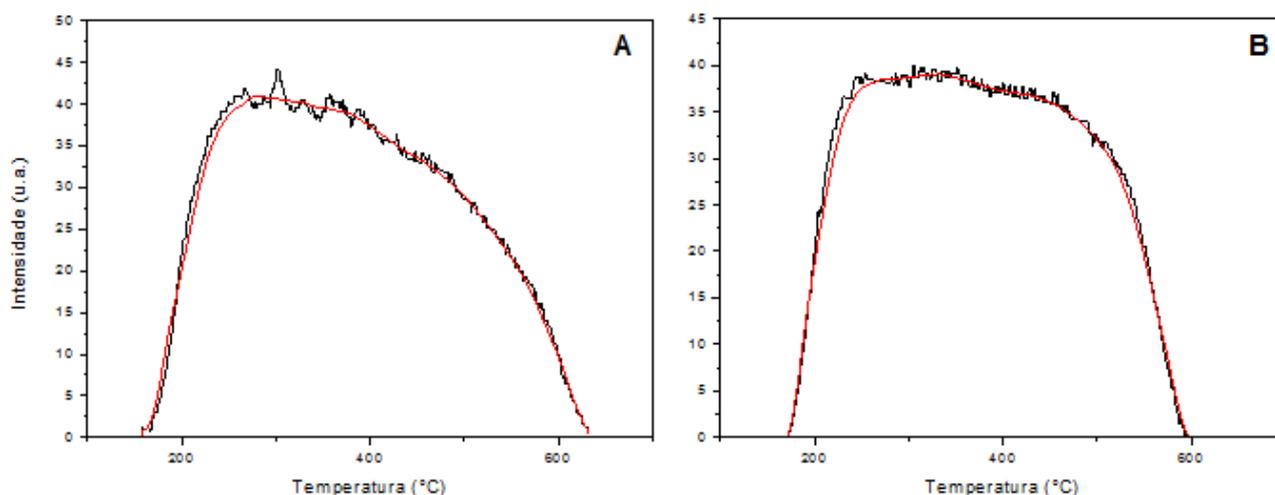


Figura 2: Gráficos de desorção a temperatura programada para as amostras de zircônia sulfatada. (A) SZ-01-550 e (B) SZ-24-550.

Os resultados da análise textural das amostras e o valor de acidez total calculado são visualizados no Quadro 1. Verifica-se que as áreas superficiais e o volume de poros apresentam os mesmos valores em ambas as amostras.

Quadro 1: Área específica, volume de poros e acidez total dos catalisadores SZ-01-550 e SZ-24-550.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poros BJH (cm ³ /g)	Acidez total (mmol NH ₃ /g cat.)
SZ-01-550	104 ± 2,37	0,0842	0,450
SZ-24-550	103 ± 1,73	0,0816	0,409

Encontram-se, na literatura, diferentes valores de áreas específicas obtidas após a síntese do catalisador. Corma *et al.* (1994) obtiveram valores de 92 e 127 m².g⁻¹ para os tempos de 0,5 e 1 hora de precipitação, respectivamente. Sun *et al.* (2005), utilizando a metodologia “solvent free” obteve uma área de 165,2 m².g⁻¹. Utilizando o mesmo método, Garcia (2006) obteve 12,6 m².g⁻¹ e utilizando o método de precipitação, a área obtida foi de 89,2 m².g⁻¹. Já Du *et al.* (2008), sintetizando a zircônia sulfatada pelo método convencional, obtiveram um valor aproximado de 75 m².g⁻¹.

4. CONCLUSÃO

As amostras de zircônia sulfatada sintetizadas a partir da metodologia proposta por Corma *et al.* (1994) apresentaram diferenças na composição estrutural, como o desaparecimento da fase monoclinica com 24 horas de agitação, e no valor de acidez total, ligado diretamente a intensidade da fase tetragonal do catalisador sulfatado, não apresentando diferenças nos valores de áreas superficiais e volume total de poros.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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, 1994, pp. 151-163.

DU, Y. *et al.* **Synthesis of sulfated silica-doped tin oxides and their high activities in transesterification.** Catal. Lett., 2008, Vol. 124 (1-2), pp. 133-138.

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

GORE, R. B.; THOMSON, W. J. **Pulsed gas-phase alkylation of isobutene/2-butene over sulfated zirconia.** Applied Catalysis A: General, 1998, Vol. 168, pp. 23-32.

HINO, M.; ARATA, K. **Catalytic activity of iron oxide treated with sulfate ion for dehydration ethanol and polymerization of isobutyl vinyl ether.** Chemistry Letters, Vol. 8 (5), 1979, pp 477-480.

SUN, Y. *et al.* **Solvent-Free preparation of nanosized sulfated zirconia with brønsted acidic sites from a simple calcinations.** J. Phys. Chem. B, 2005,, Vol. 109 (7), pp. 2567-2572.

TANGCHUPONG, N. et al. **Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis.** Fuel Processing Technology, 2010, Vol. 91, pp. 121-126.

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