

SÍNTESE E SULFATAÇÃO DE ZrO_2 PARA OBTENÇÃO DE UM CATALISADOR VISANDO USO FUTURO NA ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Silva, F. N.^{1*}; Dantas, J.¹; Silva, A. S.¹; Pallone, E. M. J. A.²; Costa, A. C. F. M.¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Pós-graduação em Engenharia de Materiais
Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil

²Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Básicas, Pirassununga – SP, Brasil
*fnilson.s@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho objetiva sintetizar ZrO_2 pelo método de reação de combustão e sua sulfatação para uso futuro como catalisador na esterificação do óleo de algodão. A amostra sintetizada foi produzida em batelada de 15 g, usando como precursor o n-propóxido de zircônio IV e ureia como combustível. A sulfatação ocorreu com um teor de íon de SO_4^{2-} de 30% em relação à massa de ZrO_2 . As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e distribuição granulométrica. Os resultados revelaram a formação da fase majoritária monoclinica com traços da fase ortorrômbica para a amostra sintetizada e uma transformação da fase ortorrômbica para a fase tetragonal quando sulfatada. A morfologia apresentou formação de aglomerados homogêneos e esféricos, com tamanho médio de partículas de 24,34 nm. A presença de traços da fase tetragonal no DRX da SO_4^{2-}/ZrO_2 foi um bom indicativo para uso futuro na reação de esterificação para se obter biodiesel, pois este tipo de fase, após sulfatação, se torna muito promissor para se obter éster.

Palavras-chave: ZrO_2 , Síntese, Sulfatação, Morfologia, Esterificação.

INTRODUÇÃO

A ZrO_2 é um material usado em diferentes setores tecnológicos como na engenharia, medicina, odontologia e na catálise, devido suas propriedades mecânicas (elevada resistência a flexão, alta tenacidade à fratura, alto módulo de elasticidade e alta resistência ao desgaste), alta estabilidade química, biocompatibilidade e excelente aparência estética ⁽¹⁾.

Estas diversas propriedades torna a ZrO_2 um material bastante versátil em suas características e possibilita o uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento refratários, material semicondutor ⁽²⁾, membranas ⁽³⁾ prótese e implantes dentários ⁽⁴⁾, implantes ortopédicos ⁽⁵⁾, materiais biológicos ⁽⁶⁾, pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio ⁽⁷⁾, suporte de

catalisadores ⁽⁸⁾ e como catalisador para produção de biodiesel, após o processo de sulfatação pelo método de impregnação com ácido sulfúrico ⁽⁹⁾.

O uso da ZrO_2 como catalisador na produção de biodiesel, torna-se bastante promissor devido sua característica ácida, o que favorece a produção de éster, após o processo catalítico de esterificação dos ácidos graxos.

Neste contexto, os catalisadores heterogêneos, a exemplo da ZrO_2 , apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo ⁽⁶⁾.

Na produção de biodiesel usando catalisadores heterogêneos, o processo de separação do produto final é muito simples, consistindo nas etapas de centrifugação ou filtração, para separar o catalisador, seguida da evaporação do álcool não reagido, obtendo-se ésteres alquílicos com baixo grau de impurezas.

No tocante a produção do biodiesel, as principais rotas de produção são as reações de transesterificação, esterificação, craqueamento térmico e catalítico, e a hidroesterificação. No caso da reação de esterificação, o uso de ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico e/ou sulfúrico, poderá comprometer a infraestrutura da indústria, devido ao ataque destes ácidos aos reatores e tubulações. Diante disso, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel. Segundo Yan et al. ⁽¹⁰⁾, estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua natureza química podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted ⁽¹¹⁾.

Estudos na literatura relatam que a zircônia (ZrO_2) sulfatada como catalisador heterogêneo é utilizada na produção de biodiesel ⁽¹²⁾.

Segundo Brum et al. ⁽¹³⁾, no estudo sobre a esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada, eles afirmam que a fase tetragonal implica em uma maior acidez para a zircônia sulfatada e, conseqüentemente, uma maior atividade catalítica.

De acordo com Noda et al. ⁽¹⁴⁾, a zircônia sulfatada apresenta a maioria dos grupos sulfatos no interior da estrutura, com um caráter iônico, formando sítios menos ácidos. Após a cristalização e a formação de fase tetragonal, o sulfato é deslocado para a superfície, dando origem a duas ligações S=O, caráter mais covalente, no caso da amostra desidratada, sendo responsável pela formação de sítios de Brønsted e de Lewis altamente ácidos. A fase tetragonal é uma fase metaestável e, dependendo da temperatura de calcinação (> 650 °C) do material, podem ocorrer perdas do sulfato que acarretam na formação da fase monoclinica, mais estável, mas, conseqüentemente, menos ácida ⁽¹³⁾.

Neste contexto, este trabalho visa sintetizar ZrO₂ por reação de combustão em bateladas de 15 g do produto e avaliar a possibilidade de obtenção de uma ZrO₂ tetragonal, através de sulfatação, para uso futuro na esterificação para a obtenção de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação da ZrO₂ por reação de combustão, foi usado o precursor n-propóxido de zircônio Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ como agente oxidante e a ureia (combustível) como agente redutor. Como fonte de aquecimento externo usou-se uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura máxima de 687°C), e um recipiente com capacidade de produção de 15 g do produto/batelada. A composição estequiométrica da mistura dos precursores foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, com base na química dos propelentes e explosivos, considerando a relação reagente oxidantes/redutor equivalente à unidade, $\phi = 1$ ⁽¹⁵⁾. Durante a síntese, a temperatura máxima de chama da combustão foi medida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C).

A sulfatação da ZrO₂ sintetizada foi realizada conforme modificação na metodologia proposta por Sun et al. ⁽¹⁶⁾. A modificação se deu relativo à redução do tempo de calcinação da amostra e na adição de água ao meio. O procedimento consistiu na secagem da ZrO₂ em estufa sem circulação de ar a 110 °C por 24 horas. Transcorrido este período, realizou-se a mistura da ZrO₂ com o sulfato de amônia [(NH₄)₂SO₄] de modo a proporcionar um teor de íon

SO₄²⁻ de 30% em relação a massa da ZrO₂. A mistura do suporte e fonte do íon sulfato foi conduzida em almofariz por cerca de 20 minutos, sendo que ao sistema foi adicionado água deionizada, cerca de 0,20 mL. Ao término deste procedimento, a mistura foi seca em estufa a 70°C para, posteriormente, ser calcinada em forno mufla a 600 °C por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min. As amostras como sintetizada e sulfatada foram desaglomeradas em almofariz e passadas em peneira com malha de 325 mesh (44 µm) para caracterização estrutural e morfológica.

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito das amostras obtidas por reação de combustão e sulfatada foram determinados utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo XRD 6000, radiação CuK). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{111}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão), utilizando-se a equação de Scherrer ⁽¹⁷⁾. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, usando o software do programa da Shimadzu fornecido pelo fabricante. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmqr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF.

Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca Philips, modelo Megellan400 L. Com a finalidade de se controlar a distribuição do tamanho de partículas das amostras em análise, foi utilizado a técnica de difração a Laser para realizar a caracterização. O equipamento utilizado foi o Mastersizer 2000 da Malvern Instruments. Este é um equipamento utilizado para medir a faixa granulométrica das partículas de uma amostra pela difração de raio Laser. A medida leva em consideração o tipo de dispersante utilizado, índice de refração do material e esfericidade das partículas. Os resultados obtidos são tratados matematicamente pelo software do equipamento com base em modelos que consideram os fatores citados para realização do cálculo ⁽¹⁸⁾.

RESULTADOS

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras da ZrO_2 sintetizada e sulfatada. Observa-se que a ZrO_2 sintetizada mostrou a formação da fase majoritária monoclinica (ficha JCPDF 65-2357) com traço da fase ortorrômbica (ficha JCPDF 79-1796), com tamanho de cristalito 16 nm e cristalinidade 57 %. Na amostra sulfatada SO_4^{2-}/ZrO_2 foi identificada a fase majoritária monoclinica com traços da fase tetragonal (ficha JCPDF 79-1769), tamanho de cristalito de 14nm e cristalinidade de 44 %.

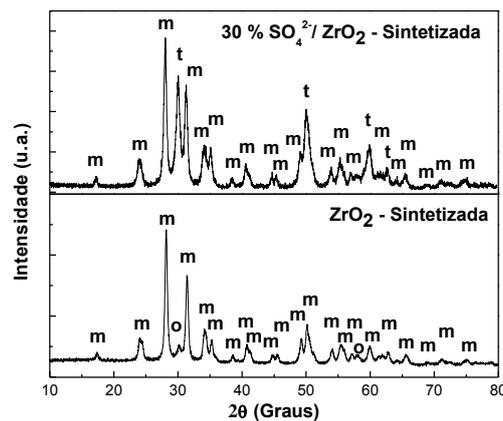


Figura 1 - DRX para as amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatada SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada.

Observa-se que a ZrO_2 sulfatada possui picos com uma maior largura basal, quando comparado com a largura basal dos picos de difração da ZrO_2 sintetizada. Os traços de fase ortorrômbica antes observada na ZrO_2 sintetizada, sofreu uma transição para a fase tetragonal conforme podemos presenciar na ZrO_2 sulfatada. Essa mudança de fase esta relacionado à temperatura de calcinação de 600 °C (por 3 horas), durante o processo de sulfatação. A fase tetragonal após a sulfatação também foi relatado por Lião et al. ⁽¹⁹⁾, ao preparar fibras de ZrO_2 sulfatada, segundo os seus relatos essa fase foi observada entre as temperaturas de 500 e 600 °C. A Figura 2 ilustra as micrografias para as amostras da ZrO_2 sintetizada e sintetizada sulfatada. Para ambas as amostras verificou-se morfologia homogênea, constituída de partículas no formato aproximadamente esférico. Mediante a Figura 2a, verifica-se que a ZrO_2 sintetizada apresentou uma morfologia constituída de partículas com tamanho variando entre 14,15 e 47,17 nm, com tamanho médio de 24,34 nm.

Na Figura 2b, podemos observar que a SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada sulfatada, apresenta uma morfologia também homogênea mais concentrada e constituída

de partículas esféricas, não sendo possível uma medida concreta no tamanho das partículas, devido as mesmas estarem possivelmente envolvidas pelos íons SO_4^{2-} , diminuindo assim a porosidade entre as partículas, o que dificultou a medição no tamanho das partículas.

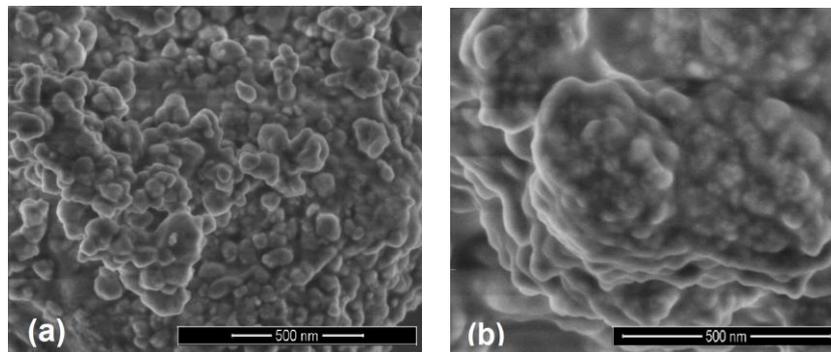


Figura 2 - Micrografias para as amostras de ZrO₂: (a) sintetizada e (b) sulfatada.

A Figura 3 apresenta o histograma e a curva da distribuição granulométrica da ZrO₂ sintetizada e sulfatada mostrando que a faixa de distribuição para ambas às zircônias se estende de 0,02 μm até aproximadamente 300 μm . Nesta faixa de tamanho as partículas estão aglomeradas.

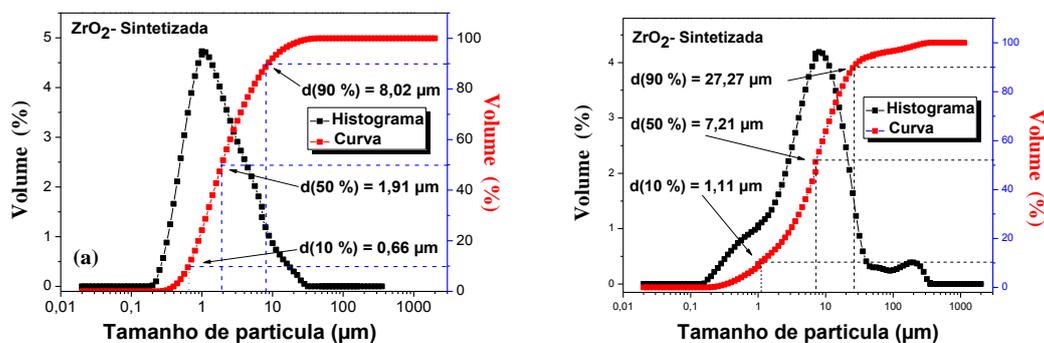


Figura 3 - Histograma e curva de distribuição granulométrica para a ZrO₂ (a) sintetizada e (b) sulfatada.

Para a ZrO₂ sintetizada da Figura 3a, observa-se aglomerados de partículas com distribuição larga, monomodal e assimétrica. O tamanho de diâmetro mediano D (50%) foi de 1,91 μm , D (10 %) de 0,64 μm e D (90 %) de 8,66 μm , com tamanho médio de aglomerados de partículas de 3,68 μm . Para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ sintetizada da Figura 3b, evidenciamos uma distribuição de aglomerados larga, trimodal e assimétrica, com tamanho de diâmetro mediano

de D (50 %) de 7,21µm, D (10 %) de 1,11 µm, D (90 %) de 27,27µm e tamanho médio de aglomerados de partículas de 24,09µm.

Comparando as amostras entre si, observa-se que a amostra sintetizada sulfatada apresentou uma distribuição mais larga com um tamanho médio de aglomerados 84,72 % maior que a ZrO₂ sintetizada. O maior tamanho médio dos aglomerados na SO₄²⁻/ZrO₂, pode esta relacionada a íons de SO₄²⁻ adsorvidos sobre a superfície das partículas da ZrO₂ sulfatada.

CONCLUSÃO

O método químico da reação de combustão foi bastante eficaz para obtenção de ZrO₂ monoclinica nanométrica com traços da fase ortorrômbica, chegando a fase majoritária monoclinica com a presença da fase desejável tetragonal, após o processo de sulfatação da ZrO₂ sintetizada. Ambas as amostras apresentaram morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente esférico, com tamanho médio de partícula de 24,34 nm.

A amostra SO₄²⁻/ZrO₂ sintetizada apresentou uma distribuição mais larga com um tamanho médio de aglomerados 84,72 % maior que a ZrO₂ sintetizada, o que pode relacionada a íons de SO₄²⁻ adsorvidos sobre a superfície das partículas da ZrO₂ sulfatada.

Portanto, dos resultados advindos da obtenção e sulfatação da ZrO₂, conclui-se que este material pode ser utilizado como um catalisador com características favoráveis para uso futuro na reação de esterificação, devido à presença da fase tetragonal na amostra sulfatada ser um bom indicativo para se obter éster (biodiesel).

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Inct-INAMI, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. The Tetragonal – Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92 (9), p. 1901 – 1920, 2009.
- (2) HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives. **Powder Technology**, v. 205, p. 193-200, 2011.
- (3) FANG, D.; LIU, S.; LUO, Z.; XIONG, C.; XU, W. Facile fabrication of freestanding through-hole ZrO₂ nanotube membranes via two-step anodization methods. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6217-6223, 2012.
- (4) THOMPSON, J. Y.; STONER, B. R.; PIASCIK, J. R.; SMITH, R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? **Dental Materials**, v. 27, p. 71-82, 2011.
- (5) LIU, Y.T.; LEE, T.M.; LUI, T.S. Enhanced osteoblastic cell response on zirconia by bio-inspired surface modification. **Biointerfaces**, v. 106, p. 37-45, 2013.
- (6) ZHANG, J.; CHEN S.; YANG R.; YAN Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89 (10), p. 2939-2944, 2010.
- (7) DESHMANE, V. G.; ADEWURI, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, p. 88-100, 2012.
- (8) AÑEZ, R.; SIERRAALTA, A.; MARTORELL, G.; SAUTET, P. Stabilization of the (110) tetragonal zirconia surface by hydroxyl chemical transformation. **Surface Science**, v. 603, p. 2526-2531, 2009.
- (9) MORALES, I. J.; TEJERO, M. A. R.; GARCÍA, P. B.; GONZÁLEZ, J. S. Preparation of stable sulfated zirconia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 65-70, 2012.

- (10) YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. ; SIMON NG, K.Y. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 721-736, 2010.
- (11) SILVA, A.S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande/PB, 2011.
- (12) KANSEDO, J.; LEE, K. T. Transesterification of palm oil and crude sea mango (Cerberaodollam) oil: The active role of simplified sulfated zircônia catalyst. **Biomassande bioenergy**, v. 40, p. 96-104, 2012.
- (13) BRUM, S. S.; SANTOS, V. C.; DETRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativador/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n.9, p. 1511 – 1516, 2011.
- (14) NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; BORBA, S. M.; SILVEIRA, J. A. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. **Vib Spectrosc** 44: 11, 2007.
- (15) JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and Flame*. v. 40, p. 71-79, 1981.
- (16) SUN, Y., MA, S., DU, Y., YUAN, L., WANG, S., YANG, J., DENG, F., XIAO, F.- S.,. Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 2567-2572, 2005.
- (17) SEKAR, M.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81 (2), p. 380–388, 1998.
- (18) WAGNER, D.T. Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para bentonita chocolate. In XV Jornada de iniciação científica, julho 2007.
- (19) LIÃO, Y.; HUANG, X.; LIÃO, X.; SHI, B. Preparation of fibrous sulfated zirconia (SO₄²⁻/ZrO₂) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 347, p. 46-51, 2011.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND SULFATING OF THE ZrO_2 FOR OBTAINING A CATALYST IN ORDER TO FUTURE USE IN ESTERIFICATION FOR BIODIESEL PRODUCTION

The aim of this work is to synthesize ZrO_2 by the combustion reaction method and its sulfation for future use as a catalyst in esterification of the cottonseed oil. The synthesized sample was produced in batches of 15 g, using as precursor the zirconium IV n-propoxide and urea as fuel. The sulfation occurred with an ion content of 30% of SO_4^{2-} in relation to mass of ZrO_2 . The samples were characterized by XRD, SEM and particle size distribution. The results revealed the formation of the monoclinic majority phase with traces of the orthorhombic phase referring to the synthesized sample, and a transformation of the orthorhombic to the tetragonal phase when sulfated. The morphology showed the formation of homogeneous and spherical agglomerates, with a mean particle size of 24.34 nm. The presence of traces of tetragonal phase in the SO_4^{2-}/ZrO_2 XRD spectra was a great indicator for future use in the esterification reaction to obtain biodiesel, because this type of phase after sulfation, becomes very promising for the ester obtainment.

Key-words: ZrO_2 , Synthesis, Sulfation, Morphology, Esterification.