

ATIVAÇÃO POR CALCINAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIA UTILIZANDO DIFERENTES TEMPERATURAS INCORPORADO NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

C. E. Pereira¹; M. R. A. de Andrade¹; B. V. de Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, Unidade
Acadêmica de Engenharia Química
Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário
E-mail para contato: m.rosianealmeida@gmail.com

RESUMO

Materiais a base de óxidos de zircônia e zircônia sulfatada, tem sido amplamente estudado devido a sua capacidade catalítica, uma vez que possuem baixa condutividade térmica e boa resistência química. Como forma de melhorar a estabilidade estrutural, a zircônia pode ser impregnada em suportes termicamente resistentes, como a peneira molecular MCM-41. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da temperatura no processo de ativação por calcinação do óxido de zircônia. A etapa de ativação por calcinação foi realizada a temperaturas de 550 e 700°C. Após esta etapa, óxido foi sulfatado com uma solução de ácido sulfúrico. O óxido de zircônia e a zircônia sulfatada foram caracterizados através da difratometria de raios-x. A peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada foi caracterizada através das técnicas de: difratometria de raios-x e análise de infravermelho. Através dos difratogramas de raios-x do óxido de zircônia foi possível identificar as fases tetragonais e monoclinicas da zircônia. Os difratogramas da MCM-41 confirmaram a formação da estrutura hexagonal da peneira. Das análises de infravermelho foi possível identificar os grupos orgânicos referentes à incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular MCM-41.

Palavras-chave: Zircônia, peneira molecular, ativação.

INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos sulfatados tem ganhado atenção devido à sua capacidade ácida para catalisar reações em amplas faixas de temperatura. A zircônia sulfatada pode catalisar diversas reações, dentre elas destaca-se: isomerização e

craqueamento de parafinas, alquilação de isoparafinas e acilação de compostos aromáticos¹.

Algumas características da zircônia vêm facilitar sua atuação como catalisadores e também juntamente com um suporte. Sua estabilidade térmica junto a forte característica anfótero dos grupos hidroxila de sua superfície são exemplos dessa particularidade².

A zircônia pode ser encontrada em uma das três diferentes formas cristalinas: monoclinica (*M*), estável a temperaturas inferiores a 1100 °C; tetragonal (*t*), estáveis a temperaturas entre 1100-1900 °C; e cúbico (*C*), estável a temperaturas superiores a 1900 °C. As estruturas tetragonais e cúbicas podem, no entanto ser obtidas e mantidas como uma estrutura metaestável a baixas temperaturas³.

A atividade catalítica de zircônia sulfatada depende significativamente do método de preparação e da etapa de ativação. Condições de preparação, tais como tipo de precursor, o teor de enxofre, e a temperatura de ativação são conhecidos por influenciar a estrutura cristalina do catalisador e sua atividade. Pequenas variações nas condições de preparação podem alterar drasticamente as propriedades catalíticas finais⁴.

À medida que a amostra é calcinada, grupos de Zr-OH de condensação formam a estrutura de Zr-O-Zr. A fase cristalina final depende da temperatura de calcinação da amostra. Após o tratamento térmico, o zircônio amorfo é inicialmente transformado numa fase tetragonal metastável. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a fase tetragonal é convertida para a fase monoclinica que é termodinamicamente favorecida⁵.

Melhorias na estabilidade estrutural da zircônia têm sido obtidas com a impregnação da zircônia em materiais mesoporosos, de área superficial elevada e termicamente resistentes como a MCM-41 (SZ / MCM-41).

A peneira molecular MCM-41 é o membro mais bem estudados da família. Ela tem um arranjo hexagonal uniforme de mesoporos, área superficial muito alta (tipicamente cerca de 1000 m²/ g ou mais), alta estabilidade térmica e hidrotérmica, possibilidade de controle do tamanho dos poros, hidrofobicidade, e acidez. Este material demonstrou ser um excelente suporte para a preparação de catalisadores com atividades e seletividades superiores àqueles suportados sobre sílica amorfa, alumina, e até mesmo zeólitas⁶.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da ativação por calcinação do óxido de zircônia utilizando diferentes temperaturas e sua incorporação na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

METODOLOGIA

Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Grün *et. al*⁷. O gel foi preparado a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), hidróxido de amônio (NH₄OH) e de água.

Inicialmente, foi adicionado o direcionador estrutural (CTABr), lentamente, em água destilada a 50°C sob agitação, até a homogeneização da solução. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25°C e adicionou-se o agente mineralizante (NH₄OH), agitando-se a mistura por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. O gel formado foi submetido a um tratamento térmico em autoclaves na estufa, por 24 horas a 30 °C. O material obtido foi lavado com água deionizada, controlando-se o pH para 7. Posteriormente, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por 24 horas.

Após a secagem, o material obtido CTA-MCM-41 passou por um processo de ativação térmica, onde o agente direcionador de rede, que é surfactante CTABr, foi removido dos poros da peneira. Nesta etapa foi utilizado um forno no qual o material sintetizado foi aquecido sob fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente á 200 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min permanecendo por 1 h. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético e a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob uma razão de aquecimento de 2 °C/min durante 6 h.

Obtenção do Óxido de Zircônia (ZrO₂)

A síntese do óxido de zircônia foi realizada, baseada na metodologia descrita por Raia *et al*⁸ Inicialmente foram preparadas uma solução 1 mol.L⁻¹ de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) e uma solução concentrada (25%) de hidróxido de

amônio, que posteriormente foram adicionadas simultaneamente com a mesma vazão a um béquer contendo 50 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação e à temperatura ambiente durante o processo.

Após a adição completa da solução de oxiclreto de zircônio, estabilizou-se o pH do material entre 9 e 10 utilizando-se de uma solução de hidróxido de amônio (25%) e a solução foi maturada por 24h, sob agitação constante, Ao término do processo de maturação, o gel obtido foi lavado com água destilada e filtrado para eliminação dos cloretos existentes. Posteriormente, o gel foi seco em estufa a 100 °C por um período de 12 h e em seguida o material obtido passou por um tratamento térmico sob um fluxo de ar sintético 100 mL/min com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min por 3 hs até atingir as temperaturas de 550°C, para obtenção da fase tetragonal e de 700°C para fase monoclinica.

Processo de sulfatação do óxido de zircônia

A sulfatação do óxido de zircônia foi baseada na metodologia de Raia *et al*⁸. O óxido de zircônia foi posto em contato com uma solução de ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹ na proporção de 1g da peneira molecular para 5 ml da solução deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos. Após o repouso a solução foi seca por 12 horas a 150 °C em estufa. Posteriormente a secagem, o material passou por um processo de ativação térmica, sendo aquecido da temperatura ambiente até 400 °C sob fluxo de ar sintético a uma rampa de 2 °C/min onde manteve-se por 3 horas.

Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular MCM-41

A incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular MCM-41 foi através do método de impregnação por via úmida, nas porcentagens de 10 e 30% em peso. A metodologia utilizada foi uma adaptação da literatura de Wang *et al*⁹.

Para cada um grama da peneira molecular MCM-41 e sua respectiva proporção de zircônia sulfata foram adicionados 5 mL de metanol, 1 mL de água destilada. O material permaneceu sob agitação durante 1 hora e em seguida foi seco à 100°C durante 12 horas.

Caracterizações

Difratometria de raios-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, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45°.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

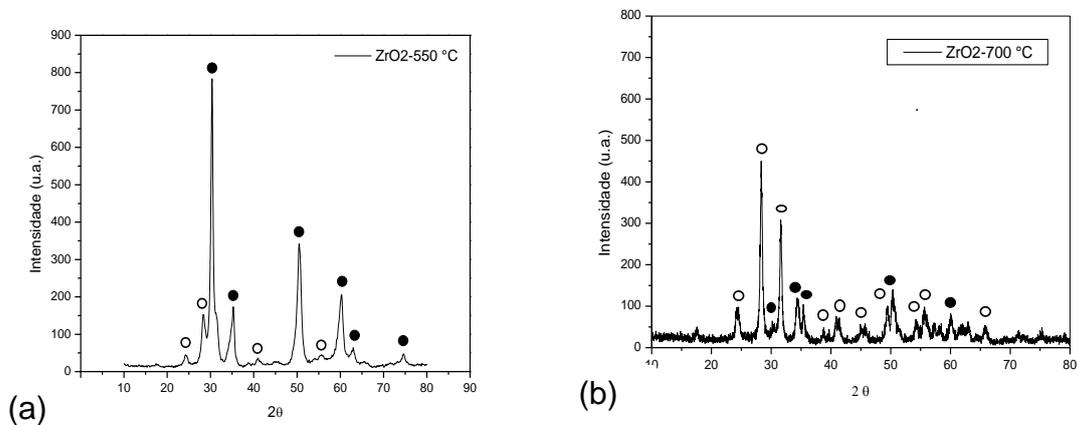
Os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000–400 cm⁻¹, com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais e identificação da incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41.

RESULTADOS

Caracterização do óxido de zircônia

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios-x do óxido de zircônia ativado por calcinação nas temperaturas de 550°C e 700°C

Figura 1- (a) Difratogramas de raios –x do óxido de zircônia calcinado à (a) 550°C e(b) 700°C



A partir dos difratogramas da Figura 1 é possível perceber a influência da temperatura de ativação por calcinação do óxido de zircônia, pois quando este foi calcinado a temperatura de 550°C há uma predominância da fase tetragonal (●), já quando o ZrO₂ foi calcinado a 700°C a fase monoclinica (○) prevaleceu.

Na zircônia com fase tetragonal há a predominância de hidroxilas ligadas a 2 átomos de Zr (tipo II) e, em alguns casos, uma pequena fração de hidroxilas ligadas a 3 átomos de Zr (tipo III). Por outro lado, na fase monoclinica, a zircônia apresenta uma predominância de hidroxilas ligadas a 3 átomos de Zr (tipo III), que, segundo os resultados apresentados por Jung e Bell¹⁰, absorvem uma maior quantidade de CO₂ que hidroxilas ligadas a 2 átomos de Zr (tipo II), sugerindo um aumento na basicidade destas estruturas superficiais.

Os principais picos referentes à fase tetragonal do ZrO₂ (●) foram identificados através dos planos, (1 0 1), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0) na amostra pelos máximos de difração a $2\theta = 29,95^\circ, 34,96^\circ, 50,28^\circ, 59,64^\circ, 62,23^\circ$ e $73,8^\circ$ respectivamente. Já as fases monoclinicas (○) foram identificadas na amostra pelos planos (1 1 0), (1 1 1), (1 2 1), (2 2 1) identificados pelos máximos de difração a $2\theta = 24,45^\circ, 28,19^\circ, 41,42^\circ$ e $55,37^\circ$, respectivamente.

Todos os picos correspondentes à fase tetragonal e monoclinica do óxido de zircônia foram referenciados de acordo com as cartas cristalográficas nº 01-088-1007 e 01-083-0939 respectivamente, conforme banco de dados da JCPDS.

Caracterização da Peneira Molecular MCM-41 suportada com Zircônia Sulfatada

Difratometria de Raios-X

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios-x da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada, ativada a 550°C, nas porcentagens de 10% (10ZS/MCM-41) e 30% (30ZS/MCM-41). E na Figura 3 os difratogramas de raios-x dos catalisadores 10ZS/MCM-41 e 30ZS/MCM-41 ativados a 700°C

Figura 2 – Difratomogramas de raios-x dos catalisadores (a) 10ZS/MCM-41 e (b) 30ZS/MCM-41 ativados a 550°C

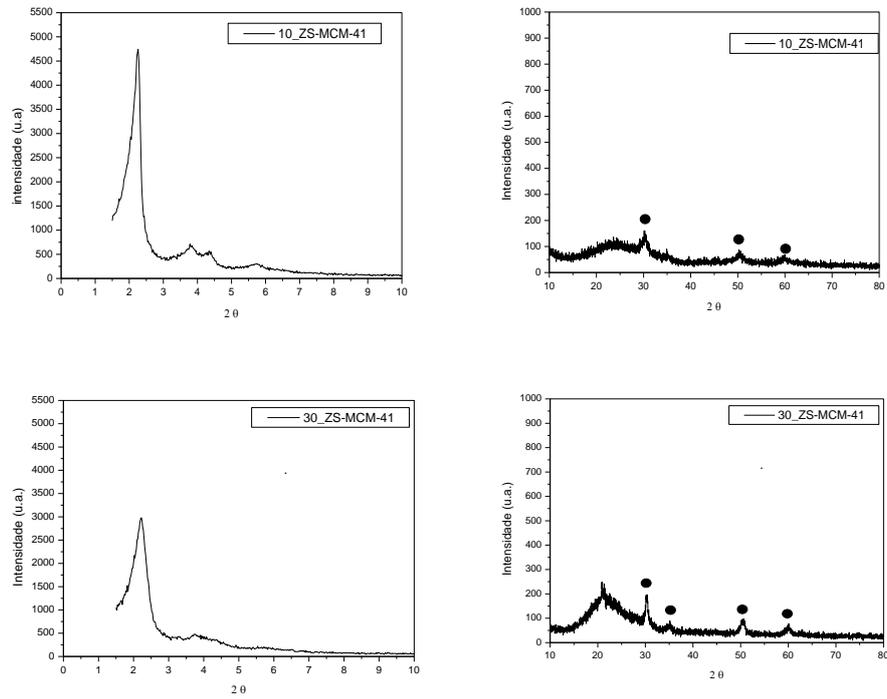
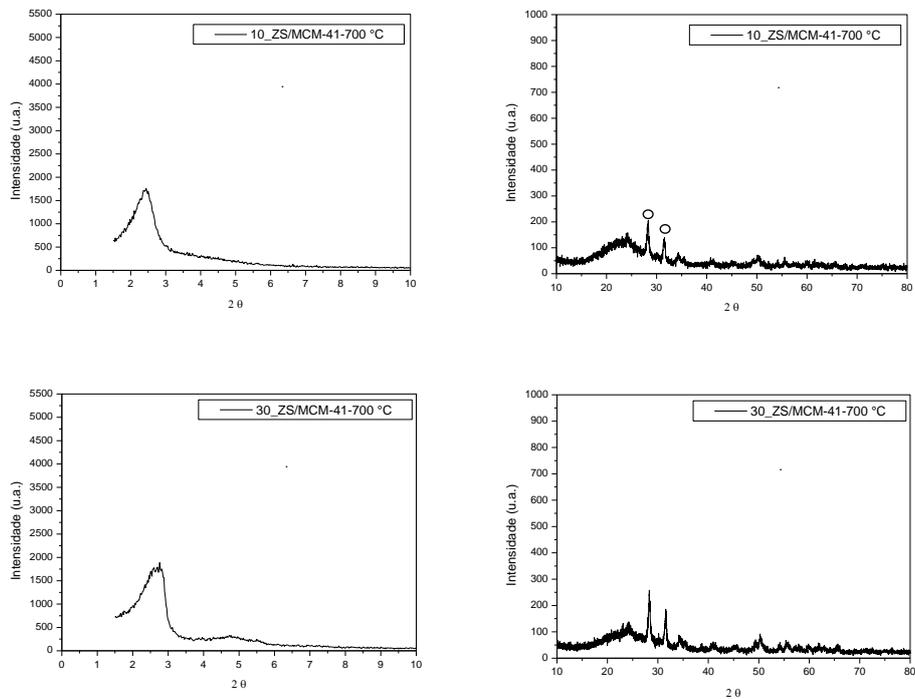


Figura 3 – Difratomogramas de raios-x dos catalisadores (a) 10ZS/MCM-41 e (b) 30ZS/MCM-41 ativados a 700°C



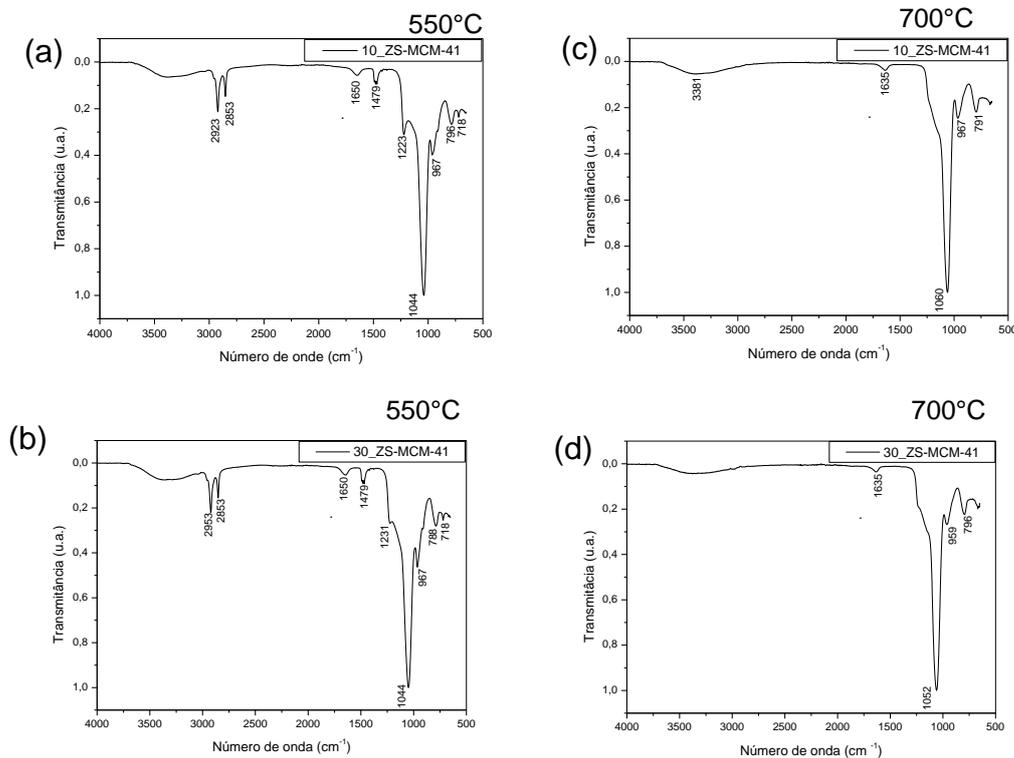
A partir dos difratogramas das Figuras 2 e 3 é possível confirmar a obtenção da peneira molecular MCM-41 devido à presença de picos característico de elevada intensidade (1 0 0) e os demais com menor intensidade (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) que caracterizam a estrutura hexagonal mesoporosa e organização da peneira molecular¹¹. No entanto, com o aumento do teor de zircônia sulfatada incorporado na peneira molecular ocorreu uma diminuição na intensidade do pico de difração (1 0 0) e os picos com baixa intensidade (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) desapareceram, o que indica um colapso da estrutura hexagonal da MCM-41 devido a um aumento do teor de zircônia nos poros da peneira molecular.

A presença da zircônia sulfatada também foi comprovada pelos difratogramas. A fase tetragonal foi predominante nos catalisadores ativados a 550°C, e a monoclinica nos catalisadores ativados a 700°C; o que está de acordo com os difratogramas do óxido de zircônia.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Visando identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia foi aplicada a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A Figura 4 apresenta as espectroscopias na região do infravermelho para os catalisadores 10ZS/MCM-41 e 30ZS/MCM-41 ativados a 550°C e 700°C.

Figura 4 - Espectroscopias na região do infravermelho dos catalisadores
10ZS/MCM-41 e 30ZS/MCM-41 ativados a 550°C e 700°C.



Através dos espectros dos catalisadores é possível confirmar a presença do sulfato da zircônia sulfatada pelo aparecimento de bandas entre 1.400 e 1.000 cm^{-1} , que são características da ligação S-O no grupo sulfato. Outra banda comum a todos os espectros dos catalisadores é na região entre 1635 e 1650 cm^{-1} , que é relativa à deformação HOH, também atribuída à presença de água, no entanto, coordenada ao material¹². As banda entre 788 e 796 cm^{-1} se referem ao elevado número de grupos silanóis da estrutura. E a banda 976 cm^{-1} é atribuída a vibração assimétrica das ligações Si-O-Zr.

Nos espectros dos catalisadores ativados a 550°C são observadas as bandas na região entre 2923 e 2853 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento assimétrico entre C-H do grupo CH_3 e ao estiramento simétrico entre C-H do grupo CH_2 relacionado à molécula do surfactante. As bandas nas regiões de 1231 e 1223 cm^{-1} são características de um íon sulfato bidentado coordenado a um cátion metálico. Essa estrutura, provavelmente, é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{4+} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio^{13,14}.

O espectro de FTIR do catalisador 10ZS/MCM-41 ativado a 700°C apresenta um banda em 3.381 cm^{-1} que é atribuída à hidratação da amostra.

CONCLUSÃO

A partir dos difratogramas de raios-x do óxido de zircônia percebe-se que a temperatura de ativação é responsável pela determinação da fase da zircônia após o processo de ativação. Quanto ativadas a uma temperatura de 550°C a zircônia apresenta-se na fase tetragonal, e a temperatura de 700°C na fase monoclinica. Os difratogramas da MCM-41 apresentaram os picos referentes à estrutura hexagonal, bem como as fases da zircônia, em concordância com o que foi determinado no difratograma do óxido de zircônia. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho apresentou as bandas referentes à presença do sulfato da zircônia sulfatada na peneira molecular.

REFERÊNCIAS

- 1 - ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOL, S.; DOOLIN, P. K. Characterization of catalytically active sulfated zircônia. *Catalysis Today* 53 (1999) 419–432.
- 2 – MONTEIRO, A. P. de M. INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO. Dissertação (Mestrado) - em Química. Agosto/2005.
- 3 – R. Comelli, C. Vera, J. Parera, Influence of ZrO₂ Crystalline Structure and Sulfate Ion Concentration on the Catalytic Activity of So₂-4- ZrO₂ *J. Catal.* 151 (1996) 96–101.
- 4- ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOL, S.; DOOLIN, P. K. Characterization of catalytically active sulfated zircônia. *Catalysis Today* 53 (1999) 419–432.
- 5 – R.C. GARVIE, M.F. GOSS, J. MATER. *Sci.* 21 (1986) 1253.
- 6 – CHEN, C-L; CHENG, S.; LIN, H-P.; WONG, S-T.; MOU, C-Y. Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 21–30.
- 7- GRÜN, M; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207-216, 1999.
- 8 - RAIÁ, R. Z.; PALÁCIO, P. I. S.; MARCUCCI, S. M. P.; SILVA, L. S da; SILVEIRA, C.; ARROYO, P. A. Síntese E Caracterização Do Catalisador Zircônia Sulfatada

Obtido Em Diferentes Métodos De Sulfatação Para Catálise Ácida. III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência. Toledo – Paraná. 2013.

9 - WANG, J.; MOU, C. Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous mcm-41 silica: butane isomeration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 260-270, 2008.

10 - JUNG, K. T.; BELL, A. T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, no. 1-2, p. 27–42, 2000.

11 - BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. J. OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, V. 114, P. 10834-10843, 1992.

12 - ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; PORTAB, F. Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol–gel precursors: the role of the surface features

J. Catal. 227 (2004) 470.

13- GANAPATI, D. Y.; YADAV, G.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 33, n. 1, p. 1-48, Dec. 1999.

14- PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. *Applied Catalysis. A. General*, Amsterdam, v. 334, n. 1/2, p. 187-198, Jan. 2008.

ACTIVATION BY CALCINATION OF ZIRCONIUM OXIDE USING DIFFERENT TEMPERATURES INCORPORATED IN MOLECULAR SIEVE MCM-41

ABSTRACT

Materials based on zirconium oxides, sulfated zirconia has been extensively studied because of their catalytic ability, since they possess low thermal conductivity and good chemical resistance. As a form to improve the structural stability, the zirconia may be impregnated in thermally resistant supports such as molecular sieve. MCM-4. In this context, this study aims to evaluate the influence of temperature on activation by calcination of zirconium oxide. The activation by calcination was performed at temperatures of 550 to 700 ° C. After this step, oxide was sulfated with sulfuric acid solution. The zirconium oxide and the sulfated zirconia were characterized by x-ray diffractometry. The molecular sieve MCM-41 supported with sulfated zirconia was characterized by techniques of: x-ray diffractometry and infrared analysis. Through

the x-rays diffraction of the zirconium oxide was possible to identify the tetragonal phases and monoclinicas of Zirconia. the diffraction of the MCM-41 confirmed the formation of the hexagonal structure of the sieve. The infrared analysis was possible to identify the organic groups about incorporation of sulfated zirconia in the structure of the molecular sieve MCM-41.

Key-words: zirconium, molecular sieve, activation.