

OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE E NÍQUEL SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA SULFATADA PARA A REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Milena Maria Ferreira dos Santos ¹

Maria Carolina Granja Correia ²

Milena Argollo de Mendonça ³

Maria Luiza Andrade da Silva ⁴

INTRODUÇÃO

Atualmente a principal matriz energética mundial é proveniente dos combustíveis fósseis cuja queima causa impactos como a emissão de gases poluentes ao meio ambiente (MACEDO, 2017). Diante disso, o bio-óleo obtido da biomassa lignocelulósica é uma alternativa promissora para substituição das energias provenientes de fontes fósseis, por ser de fonte renovável e de baixo custo, uma vez que sua matéria prima é residual. Além disso, ele tem baixo percentual de enxofre, o que reduz a emissão dos gases estufa e contribui para a mitigação do aquecimento global (HAN *et al.*, 2019; MACHADO, 2018). Contudo, o bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados tais como alcoóis, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, fenóis e aproximadamente 30% de água, que causam a diminuição dos seus poderes calorífico e de combustão, o que inviabiliza sua utilização direta como combustível. Sendo assim, é necessário utilizar um processo de hidrotreatamento para a remoção do oxigênio (HAN *et al.*, 2019; MACHADO, 2018).

¹Mestranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, milenaf1491@gmail.com;

²Mestranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, correiamariacarolina@gmail.com;

³Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Salvador - UNIFACS, mi.argollo@gmail.com;

⁴Professora orientadora: doutora, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia - UFBA, marialas@ufba.br.

A hidrodessoxigenação (HDO) é considerada o método mais eficiente para a melhoria do bio-óleo, promovendo a remoção dos compostos oxigenados e o ajuste da razão hidrogênio/carbono. Esse processo ocorre por meio da reação com hidrogênio, na presença de um catalisador, gerando água (RUDDY *et al.*, 2014). Os catalisadores utilizados nessa reação devem ser bifuncionais, constituídos por sítio metálico e suporte ácido (MACHADO, 2018). Dentre esses catalisadores, os metais nobres em suporte ácido apresentam alta conversão e seletividade na reação HDO. No entanto, o custo desses metais torna o processo oneroso. Como alternativa, catalisadores de metais não nobres, como níquel, cobalto, cobre, tungstênio, ferro e molibdênio, começaram a ser estudados (LIMA; MALONCY; BATISTA, 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia sulfatada com propriedades desejáveis para a reação de hidrodessoxigenação do bio-óleo obtido pela pirólise da biomassa.

METODOLOGIA

O hidróxido de zircônio foi preparado pelo método de precipitação a partir da adição das soluções de oxicloreto de zircônio e de hidróxido de amônio em um béquer contendo 50 mL de água destilada. O pH foi ajustado para 10 mediante a adição da solução de hidróxido de amônio. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente até a adição completa da solução de oxicloreto de zircônio. A solução coloidal obtida foi maturada por 24 h, sob agitação constante. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 2000 rpm por 5 min, o gel obtido foi lavado com água destilada e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até não mais serem detectados íons cloreto no líquido sobrenadante. O gel foi seco na estufa a 120 °C por 20 h, moído e peneirado, obtendo assim o hidróxido de zircônio (Amostra HZ). O sólido obtido foi sulfatado com ácido sulfúrico de concentração 0,5 mol/L. O hidróxido de zircônio foi adicionado aos poucos em um béquer contendo a solução de ácido sulfúrico, e deixado em repouso por 30 min. Em seguida, foi feita a filtração a vácuo e secagem à temperatura de 120 °C por 12 h, obtendo assim a zircônia sulfatada (Amostra ZS). Após o processo de secagem, o sólido obtido foi calcinado a 600 °C por 4 h, com fluxo de 50 mL/min de ar sintético e uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, e então obteve-se a zircônia sulfatada e calcinada (Amostra ZSC), ou seja, o óxido de zircônio.

Para a impregnação da zircônia sulfatada com teores de 10, 15 e 20% em peso de cobre (Amostras Cu10/ZSC, Cu15/ZSC e Cu20/ZSC) e níquel (Amostras Ni10/ZSC, Ni15/ZSC e

Ni20/ZSC) foram preparadas soluções de nitrato de cobre trihidratado e nitrato de níquel hexahidratado. Cada solução foi adicionada a um béquer contendo zircônia sulfatada e calcinada e os sistemas foram mantidos por 40 min sob agitação magnética à temperatura de 75 °C. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 120 °C por 18 h e maceradas.

Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando as curvas TG das Amostras ZS, Cu10/ZSC, Cu15/ZSC, Ni10/ZSC e Ni15/ZSC, é possível perceber uma perda significativa de massa na faixa de temperaturas de 24-400 °C, bem como de 600 a 750 °C. Abaixo da temperatura de 150 °C a perda de massa é atribuída à água fissorvida. Em outra faixa de temperaturas de 150 °C a 400 °C, a perda está associada à dessorção da água ligada quimicamente e à decomposição de nitratos. Acima de 600 °C a perda de massa corresponde à decomposição dos resíduos restantes em CuO ou NiO, bem como pode estar relacionada à decomposição do grupo sulfato (SO_4^{2-}) e à mudança da fase tetragonal da zircônia, que é uma fase metaestável e mais ácida, para a fase monoclinica, uma fase mais estável, no entanto menos ácida, e, por esse motivo, indesejável. Após 750 °C a perda de massa permanece constante, indicando que o processo o qual causou toda essa variação foi concluído (KAMARUZAMAN e CHIN, 2014; SILVA *et al.*, 2017; TEMÓTEO, 2018; TRINDADE *et al.*, 2018).

Os espectros no infravermelho das Amostras HZ, ZS e ZSC, bem como das amostras impregnadas, apresentaram uma banda larga na região entre 3600-3000 cm^{-1} em razão da deformação da molécula de água, associada ao grupo sulfato ou a grupos hidroxílicos do material de síntese que não foram substituídos. As bandas presentes em 1636 cm^{-1} e em 3400 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo O-H das moléculas de água adsorvidas nos cátions Zr_4^+ , apresentando menor intensidade no espectro das amostras calcinadas, indicando a redução de água e de hidroxila após a calcinação. A banda na região entre 1250-1000 cm^{-1} observada nos espectros das Amostras ZS, ZSC, e das amostras impregnadas, resultam das vibrações da ligação S-O dos sulfatos (SO_4^{2-}) ligados às superfícies das zircônias. No espectro das amostras calcinadas, a região de 750 a 500 cm^{-1} corresponde ao estiramento Zr-O₂-Zr e assimetria Zr-O, indicando a formação do óxido de zircônio (ZrO_2). A banda referente à fase tetragonal da

zircônia está localizada em 502 cm^{-1} , no espectro da Amostra ZSC e das amostras impregnadas, o que é satisfatório e coerente com a análise do DRX (AGHAZADEH, BARMÍ e HOSSEINIFARD, 2012; BERGAMASCHI, 2005; SHI *et al.*, 2016; TEMÓTEO, 2018).

Nos espectros das amostras Cu10/ZSC, Cu15/ZSC, Cu20/ZSC, Ni10/ZSC, Ni15/ZSC e Ni20/ZSC foi verificada uma banda em 1381 cm^{-1} , característica do nitrato remanescente do processo de síntese. As amostras impregnadas com cobre apresentaram uma banda larga de baixa intensidade em torno de 690 cm^{-1} , característica do íon cobre. Já as amostras impregnadas com níquel apresentaram uma banda larga em torno da região de 634 cm^{-1} característica do íon níquel. As análises desses espectros estão de acordo com a literatura (DI *et al.*, 2016; SOGHRATI *et al.*, 2018; TAVARES, 2013).

Através do difratograma de raios-X do suporte (Amostra ZSC) foi possível observar picos referentes à fase tetragonal ($^{\circ}$) metaestável da zircônia. A presença desses picos favorece a zircônia sulfatada uma vez que essa fase resulta em maior acidez e, com isso, espera-se uma maior atividade catalítica das amostras. Tais picos apresentados pela Amostra ZSC estão de acordo com a literatura (KUWAHARA *et al.*, 2014; OREGUI-BENGOECHEA *et al.*, 2017; TEMÓTEO, 2018).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que os métodos e as condições de processamento na síntese dos catalisadores foram eficientes na obtenção dos catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia (Cu/ZrO₂ e Ni/ZrO₂). De acordo com o difratograma de raios-X foi possível evidenciar a predominância de picos referentes à fase tetragonal da zircônia. Através dos espectros de FTIR observou-se a presença de espécies de sulfato ligadas à superfície da zircônia. Esses resultados evidenciam a acidez da zircônia sulfatada, que é uma propriedade desejável para o uso desse sólido como suporte catalítico na reação de HDO. Além disso, foi possível identificar bandas características da presença do cobre e níquel nas amostras impregnadas, indicando que houve impregnação do suporte com os metais.

Os resultados analisados no teste termogravimétrico (TG) demonstraram que a temperaturas elevadas, acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, a perda de massa se mantém constante. No entanto, foi evidenciada a redução da fase tetragonal e o aumento da fase monoclinica do óxido de zircônio a essa temperatura. Além disso, temperaturas acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode levar à sinterização do metal. Diante dessas análises, conclui-se que a temperatura ideal de calcinação desses

catalisadores é de 600 °C, uma vez que a fase tetragonal é bastante desejável na zircônia sulfatada, devido a relação de que uma quantidade maior dessa fase resulta em maior acidez e, portanto, maior atividade catalítica.

Diante do exposto, conclui-se que foi possível obter materiais promissores para a reação de hidrodessoxigenação (HDO) do bio-óleo obtido através da pirólise rápida da biomassa, na área de biorrefinarias, conforme expectativa.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Bio-óleo; Catálise Heterogênea; Hidrodessoxigenação.

REFERÊNCIAS

AGHAZADEH, M., BARMÍ, A. A. M., HOSSEINIFARD, M. Nanoparticulates $Zr(OH)_4$ and ZrO_2 prepared by low-temperature cathodic electrodeposition. **Materials Letters**, v. 73, p. 28–31, 2012.

BERGAMASCHI, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.** Tese (Doutorado) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011.

BERROCAL, G. J. P. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, 2005.

DI, W., CHENG, J., TIAN, S., LI, J., CHEN, J., SUN, Q. Synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalysts for acetic ester hydrogenation to ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 244–259, 2016.

HAN, Y.; GHOLIZADEH, M.; TRANC, C. C.; KALIAGUINEC, S.; LID, CZ.; OLARTEE, M.; PEREZ, M. G. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 195, p. 106-140, 2019.

KAMARUZAMAN, M. R., CHIN, S. Y. Synthesis and characterization of zirconium phosphate as a solid catalyst for esterification of wastewater containing acrylic acid. **Journal of Applied Science**, v. 14, p. 1339-1342, 2014.

KUWAHARA, Y., KABURAGI, W., NEMOTO, K., FUJITANI, T. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO_2 solid acid catalyst: Study of the structure–activity relationships. **Applied Catalysis A: General**, v. 476, p. 186–196, 2014.

LIMA, R. O. P.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M.S. Upgrade de biocombustíveis usando hidrodessoxigenação catalítica de benzaldeído. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 16, n. 1, p. 1-8, 2018.

MACEDO, M. L. G. **Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica de óleos vegetais utilizando catalisadores bifuncionais de Mo/Hbeta**. Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, 2017.

MACHADO, M. A. **Produção de biocombustíveis a partir da hidrodessoxigenação de moléculas derivadas da pirólise da biomassa empregando Mo₂C suportado**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Química, 2018.

OREGUI-BENGOECHEA, M., GANDARIAS, I., MILETIĆ, N., SIMONSEN, S. F., KRONSTAD, A., ARIAS, P. L., BARTH, T. Thermocatalytic conversion of lignin in an ethanol/formic acid medium with NiMo catalysts: Role of the metal and acid sites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 353–364, 2017.

RUDDY, D. A., SCHAIDLE, J. A., FERRELL III, J. R., WANG, J., MOENS, L., HENSLEY, J. E. Recent advances in heterogenous catalysts for bio-oil 162 upgrading via ‘ex situ catalytic fast pyrolysis: catalyst development through the study of model compounds, **Green Chemistry**, v. 16, p. 454-490, 2014.

SHI, G., YU, F., WANG, Y., PAN, D., WANG, H., LI, R. A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil. **Renewable Energy**, v. 92, p. 22-29, 2016.

SILVA, F. N., MOURA, T. F. B., SILVA, A. S., PALLONE, E. M. J. A., COSTA, A. C. F. M. Preparation and characterization of sulfated zirconia acid catalysts for application in the esterification of cottonseed oil. **Cerâmica**, v. 63, p. 402- 412, 2017.

SOGHRATI, E.; ONG, T. K. C.; POH, C. K.; KAWI, S.; BORGNA, A. Zeolite-supported nickel phyllosilicate catalyst for C-O hydrogenolysis of cyclic ethers and polyols. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, p. 130–142, 2018.

TAVARES, E. C. G. **Hidrodessoxigenação catalítica de Fenol visando o upgrade de bio-óleo para produção de biocombustível**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São João Del-Rei, 2013.

TEMÓTEO, R. L. **Síntese, caracterização e avaliação de zircônia sulfatada como catalisador na transesterificação da triacetina**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, 2018.

TRINDADE, B. A., BELLIDO, J. D. A., NAVES, F. L., FRANÇA, A. B., BASTON, E. P. Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na hidrodessoxigenação do benzaldeído. **Revista Matéria, Suplemento**, v. 22, 2017.