

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

FRANCISCO NILSON DA SILVA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SUPERÁCIDOS DE $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ DESTINADOS
A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO PARA PRODUÇÃO
DE BIODIESEL**

**CAMPINA GRANDE – PB
2017**

FRANCISCO NILSON DA SILVA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SUPERÁCIDOS DE $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ DESTINADOS
A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO PARA PRODUÇÃO
DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Agência Financiadora: CAPES

CAMPINA GRANDE – PB
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586a

Silva, Francisco Nilson da.

Avaliação de catalisadores superácidos de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ destinados a reação de esterificação do óleo de algodão para produção de biodiesel / Francisco Nilson da Silva. – Campina Grande, 2017.

78 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".

Referências.

1. Zircônia. 2. Sulfatação. 3. Reação de Combustão. 4. Catalisador. 5. Esterificação. 6. Biodiesel. 7. Reuso. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. II. Título.

CDU 62:678.7(043)

CURRÍCULO VITAE

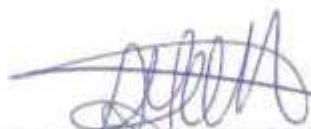
- ✓ Engenheira de Materiais pela UFCG (2010);
- ✓ Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2013);
- ✓ Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela FIAA (2016).

FRANCISCO NILSON DA SILVA


**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SUPERÁCIDOS DE $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ DESTINADOS
A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO DE ALGODÃO PARA PRODUÇÃO
DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 29/08/2017



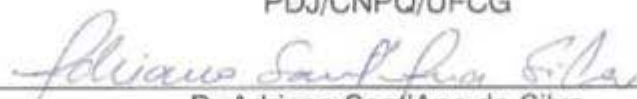
Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
UAEMa/PPG-CEMat/UFCG



Dr.^a Líbia de Sousa Conrado Oliveira
Examinadora Externa
UAEQ/UFCG



Dr.^a Polyana Tarciana Araújo dos Santos
Examinadora Externa
PDJ/CNPQ/UFCG



Dr. Adriano Sant'Ana da Silva
Examinador Externo
UATA/UFCG



Dr.^a Joelda Dantas
Examinadora Externa
Pesquisadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus (o Deus Único), pois reconheço que sem Ele jamais poderia ir a lugar algum. Ao longo de toda a minha caminhada, Ele esteve à frente de tudo e com certeza estará em todos os dias de minha vida. Deus é o criador e provedor de toda a sabedoria, é a minha força, minha fortaleza, o meu caminho seguro (Jesus Cristo), a minha razão de viver, em resumo Ele é o meu alvo principal.

A minha família, principalmente a minha mãe Maria de Lourdes da Silva, por todo carinho, dedicação e incentivo durante toda a caminhada. Por ter ensinado a ter ética e princípios, a qual levo para sempre, e por está sempre ao meu lado em todos os momentos.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, por toda a dedicação, paciência e comprometimento para o bom andamento do meu doutorado, e por compartilhar a sua sabedoria sempre que eu a busquei, seja em sua sala na UFCG ou mesmo através de telefonemas para a mesma, nunca me deixando sem respostas quando surgiram dúvidas decorrentes da minha pesquisa, mostrando com isso um verdadeiro perfil de uma excelente educadora.

A banca examinadora nas pessoas de: Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira, Dr. Adriano Sant'Ana da Silva, Dra. Polyana Tarciana Araújo dos Santos e Dra. Joelda Dantas.

A todos os meus amigos pessoais e de cursos, principalmente Ana Izabel Pereira Ribeiro, Thales Filipe Barbosa de Moura, Ana Beatriz de Sousa Barros, Hudson de Araújo Batista, Allana Layla Costa do Nascimento, Max Alan de Albuquerque, Elvia Leal, Ray Manoel de Eneas Araújo, Ana Flavia Felix Farias, Edson José Gomes do Nascimento, Normanda Lino de Freitas, Adriano Lima da Silva, Geraldo Marcelino de Araújo, Carlos Alberto de Medeiros, Inácio Vasconcelos de Araújo e todos os demais não citados, pelo vínculo de amizade formado ao longo da minha vida, aos quais compartilharam momentos inesquecíveis.

A CAPES pelo financiamento da bolsa concedida.

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi obter duas zircônias por reação de combustão (nomeadas ZS e ZSY), avaliando dois métodos de impregnação do íon sulfato na superfície da amostra de zircônia sintetizada (ZS), a fim de se obter um catalisador sulfatado com máximo de acidez possível, ou seja, pH baixo. De início, as amostras ZS e ZSY foram obtidas por reação de combustão em batelada de 15 g do produto, usado como precursor o n-propóxido de zircônio IV e ureia para produzir a ZS e n-propóxido de zircônio IV, nitrato de ítrio hexahidratado e ureia na produção da ZSY. A amostra sintetizada (ZS) mostrou a formação da fase majoritária monoclinica com traços da fase tetragonal, com tamanho de cristalito 25,35 nm e cristalinidade 77,6 %, e a amostra ZYS evidenciou a fase tetragonal como majoritária e a fase monoclinica como secundária, com tamanho de cristalito 17,79 nm e cristalinidade 76,6 %. Para as amostras sulfatadas, também foram observadas a presença das mesmas fases relacionadas nas amostras ZS e ZSY com os seguintes tamanhos de cristalitos e cristalinidades: 25,56 nm e 77,3 % para a amostra ZS-IMA e 26,63 nm e 76,5 % para a amostra ZSY-IMA. O método de impregnação do íon sulfato sobre a superfície da amostra escolhida (SZ) que apresentou o melhor índice de pH foi o IMA, sendo 2,2 contra 3,6 do método IFM (descartado). O melhor método de sulfatação utilizado na amostra ZS também foi utilizado na amostra sintetizada ZSY e em uma amostra comercial (ZC) de fase monoclinica, cedido pela empresa Saint-Gobain Zirpro, para efeitos comparativos. Ambas amostras apresentaram morfologia homogênea, constituída de partículas finas de formatos aproximadamente esféricos, nanométricos (com tamanhos de partículas variando entre 44 e 58 nm, conforme MEV, DG e BET) e compactação mais acentuada após sulfatação, mediante imagens de MEV. A análise cromatográfica indicou conversões de ésteres etílicos de 27,57; 28,31 e 32,16 % para as amostras não sulfatadas e variações de 80,36 a 99,60 % para as amostras sulfatadas, respectivamente. Os resultados indicaram que a diferenciação nos dois métodos de impregnação foi essencial para a escolha do melhor método de impregnação do íon sulfato na ZrO_2 , o que contribuiu significativamente para a escolha do melhor método de impregnação, e com isto, no andamento da pesquisa. As variações nos tempos reacionais possibilitaram identificar o catalisador (ZSY) que mais favoreceu o processo catalítico, atingindo uma média de conversão de ésteres etílicos de 98,57 %, 3,11 % maior que a meta estipulada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. O reuso apresentou um decréscimo médio no teor de ésteres de aproximadamente 6,05 % para cada ciclo de reaproveitamento do catalisador, fato este que pode ser ressarcido pela adição de menos íon sulfato no catalisador de reuso, se comparado à impregnação do íon sulfato em um catalisador original (sem reuso).

Palavras-chave: Zircônia. Sulfatação. Reação de Combustão. Catalisador. Esterificação. Biodiesel. Reuso.

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain two zirconia by combustion reaction (named ZS and ZSY), evaluating two impregnation methods of the sulfate ion on the surface of the synthesized zirconia sample (ZS), in order to obtain a sulfated catalyst with maximum possible acidity, that is, low pH. Initially, the samples ZS and ZSY were obtained by combustion reaction in batch of 15 g of the product, used IV-zirconium n-propoxide and urea as precursor to produce ZS and zirconium n-propoxide IV, hexahydrate yttrium nitrate and urea in the production of ZSY. The synthesized sample (ZS) has shown the formation of the monoclinic majority phase with traces of the tetragonal phase, with a crystallite size of 25.35 nm and a crystallinity of 77.6%, and the sample ZYS has shown the tetragonal phase as the majority and the monoclinic phase as secondary, with crystallite size of 17.79 nm and crystallinity of 76.6%. For the sulfated samples, the same related phases were also observed in the samples ZS and ZSY with the following crystallite and crystallinity sizes: 25.56 nm and 77.3% for the sample ZS-IMA and 26.63 nm and 76.5% for the sample ZSY-IMA. The impregnation method of the sulfate ion on the surface of the selected sample (SZ) that presented the best pH index was the IMA, being 2.2 compared to 3.6 of the IFM method (discarded). The best sulfation method used in the sample ZS was also used in the synthesized sample ZSY and in a commercial sample (ZC) of monoclinic phase, provided by Saint-Gobain Zirpro company, for comparison purposes. Both samples presented homogeneous morphology, consisting of fine particles of approximately spherical shapes, nanometric (with particle sizes varying between 44 and 58 nm, according to MEV, DG and BET) and more accentuated compaction after sulfation by MEV images. Chromatographic analysis indicated conversions of ethyl esters of 27.57; 28.31 and 32.16% for the non-sulfated samples and variations from 80.36 to 99.60% for the sulfated samples, respectively. The results indicated that the differentiation in both impregnation methods was essential for the choice of the best impregnation method of the sulfate ion in ZrO_2 , which contributed significantly to choice the best impregnation method, and with this, to course the research. The variations in reaction times made it possible to identify the catalyst (ZSY) that favored the catalytic process, achieving a conversion average of ethyl esters of 98.57%, 3.11% higher than the target stipulated by the Petroleum, Natural Gas and Biofuels National Agency (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP). The reuse had a mean decrease in the ester content of approximately 6.05% for each cycle of reuse of the catalyst, which can be compensated by the addition of less sulfate ion in the reuse catalyst, when compared to the impregnation of the sulfate ion in an original catalyst (without reuse).

Key words: Zirconia. Sulfation. Combustion reaction. Catalyst. Esterification. Biodiesel. Reuse.

PUBLICAÇÕES

SILVA, F. N. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. **Cerâmica**, v. 63, p. 402-412, 2017.

SILVA, F. N. Synthesis and Sulfating of the ZrO_2 for Obtaining of a Catalyst in Order to Future Use in Esterification for Biodiesel Production. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 102–106, 2015.

SILVA, F. N. Calcination Influence on the Structure and Morphology of Zirconia Synthesized by Combustion Reaction. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 189–194, 2014.

SILVA, F. N. Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 8, p. 51–54, 2013.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda de biodiesel entre os anos de 2008-2017 (MME, 2017).	23
Figura 2 - Distribuição Nacional do plantio do algodoeiro (Motta <i>et al.</i> , 2015).....	23
Figura 3 - Produção, Consumo e Exportação de Algodão em pluma no Brasil (Andrade, 2013).	25
Figura 4 - Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.27	
Figura 5 - Esquema reacional da reação de esterificação.....	27
Figura 6 - Esquema reacional da reação de hidroesterificação.....	28
Figura 7 - Reação de esterificação.....	29
Figura 8 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.....	29
Figura 9 - Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em ácido metálico sulfatado.	32
Figura 10 - Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos cinza representam os átomos de Zr, e os círculos vermelhos, os átomos de O).	33
Figura 11 - Transição de fases da monoclinica para tetragonal.	34
Figura 12 - Difractogramas padrão da ZrO ₂ monoclinica, ortorrômbica e tetragonal obtidas do banco de dados do programa da Shimadzu.	35
Figura 13 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.....	42
Figura 14 - Gráfico do controle de aquecimento em relação ao tempo em forno mulfla.....	43
Figura 15 - Reator de aço inox utilizado nas reações de esterificação.....	48
Figura 16 - Temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da amostra ZC em triplicata.....	51
Figura 17 - Fotografias: (a, b, c) coloração e intensidade da chama experimental de combustão na reação R1 para se obter a amostra ZS e (d) produto final obtido.	53
Figura 18 - DRX das amostras de ZrO ₂ : (a) ZS, ZSY e ZC, (b) ZS, ZS-IFM e ZS-IMA, (c) ZS e ZS-IMA, (d) ZSY e ZSY-IMA e (f) ZC e ZC-IMA.	55
Figura 19 - Micrografias para as amostras de ZrO ₂ : Sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).	58
Figura 20 - Histograma e curva de distribuição granulométrica para as amostras sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).60	
Figura 21 - FTIR das amostras de ZrO ₂ : (a) ZS, ZSY e ZC e (b) ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA.....	64

Figura 22 - Resultados dos testes catalíticos em triplicata do éster etílico alcançados com o uso das amostras de ZrO ₂ sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) como catalisadores.	66
Figura 23 - Resultados dos testes catalíticos dos teores de ésteres alcançados com o uso dos catalisadores sulfatados (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) nas reações de esterificações com variações dos tempos reacionais.....	67
Figura 24 - Gráfico da determinação de potencial hidrogeniônico (pH) para os ésteres etílicos das amostras ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA.	68
Figura 25 - Resultados de teores de ésteres obtidos com o reuso do catalisador em dois ciclos de reação de esterificação.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das principais oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil.	26
Tabela 2 - Vantagens do etanol sobre o metanol (Gomes, 2009).....	30
Tabela 3 - Amostras e métodos de obtenção dos catalisadores de zircônia.	39
Tabela 7 - Determinação dos potenciais hidrogeniônicos (pHs) e potenciais zetas das soluções contendo mostras de ZrO ₂ sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IFM, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).....	57
Tabela 8 - Amostras de zircônias sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC), sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA), valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 %, d(4,3), mediana, moda e span.	61
Tabela 9 - Valores de área superficial específica (S _{BET}), tamanho de partícula (D _{BET}), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) das amostras de ZrO ₂ , sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).	62
Tabela 10 - Valores dos percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO ₂ : sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA). 64	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo/Gás Natural e Biocombustíveis

BET - Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller

MME – Ministério de Minas e Energia

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

°C - Graus Celsius

D_{hkl} - Diâmetro do cristalito

D_{BET} - Diâmetro da partícula calculado a partir do BET

DG - Distribuição Granulométrica

DRX - Difração de Raios X

DTA - Análise Térmica Diferencial

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EDX - Espectroscopia de Fluorescência de Raio X por Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

LabSMaC - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos

LCM - Laboratório de Caracterização de Materiais

m – Metro

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mL – Mililitro

nm – Nanômetro

S_{BET} - Área Superficial determinada pelo BET

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio as Micros e Pequenas Empresas

s – Segundos

TG - Análise Termogravimétrica

TGA - Análise Termogravimétrica

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

ZrO₂ – Zircônia

µm – Micrômetro

Θ - Ângulo de difração

β - Parâmetro de cristalito

ρ - Densidade teórica

% - Porcentagem

pH – Potencial Hidrogeniônico

HCl – Ácido Clorídrico

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HF – Ácido Fluorídrico

AlCl₃ – Cloreto de Alumínio

BF₃ – Trifluoreto de Boro

SbF₅ – Pentafluoreto de Antimônio

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

SO₄²⁻ – Íon Sulfato

rpm – Rotação por minuto

g – Grama

ZS – Zircônia sintetizada

IMA – Impregnação por moinho atritor

IFM – impregnação física manual

ZS-IFM – Zircônia sulfatada por impregnação física manual

ZS-IMA - Zircônia sulfatada por impregnação em moinho atritor

ZSY – Zircônia sintetizada com ítria

ZSY-IMA – Zircônia sulfatada por impregnação em moinho atritor

ZC – Zircônia comercial

ZC- IMA – Zircônia comercial sulfatada por impregnação em moinho atritor

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 Biocombustível.....	21
2.2 Óleo de Algodão	24
2.3 Obtenção do Biodiesel	26
2.4 Esterificação	28
2.5 Catalisadores Superácidos	31
2.6 Zircônia (ZrO ₂).....	33
2.7 Reação de Combustão.....	36
3. METODOLOGIA.....	39
3.1 Materiais	39
3.2 Método de obtenção das amostras ZS e ZSY sintetizadas	40
3.2.1 <i>Tempo e Temperatura de Reação</i>	42
3.2.2 <i>Processos de impregnações do Íon Sulfato na ZrO₂</i>	43
3.3 Caracterizações	44
3.3.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	44
3.3.2 <i>Potencial Hidrogeniônico (pH) e Potencial Zeta</i>	45
3.3.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	45
3.3.4 <i>Distribuição Granulométrica (DG)</i>	46
3.3.5 <i>Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)</i>	46
3.3.6 <i>Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .	47
3.3.7 <i>Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i> 47	
3.4 Testes catalíticos.....	47
3.5 Caracterizações dos Produtos da Esterificação	49
3.6 Avaliação dos tempos reacionais de esterificação para cada amostra sulfatada (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).....	49
3.7 Reuso dos Catalisadores com Maior Desempenho Catalítico	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51

4.1 Temperatura em Função do Tempo de Reação	51
4.2 Difração de Raios X (DRX)	54
4.3 Potencial hidrogeniônico (pH) e potencial zeta	55
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.5 Distribuição Granulométrica (DG)	59
4.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	61
4.7 Espectroscopia da Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)63	
4.8 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	64
4.9 Teste Catalítico.....	65
5. CONCLUSÕES.....	70
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo tem como matéria-prima o petróleo, o carvão e o gás natural, e tal dependência reflete na atual preocupação com o meio ambiente, diante dos inúmeros problemas ambientais devido ao uso dos combustíveis fósseis. Aliado a isto, tem-se a especulação financeira constante quanto ao preço do barril do petróleo. Segundo Mitchell *et al.* (2013) e Xue *et al.* (2014), estima-se que 87,1 % de toda a energia consumida pela humanidade são provenientes dos derivados de combustíveis fósseis, ou seja, petróleo, carvão e gás natural.

A problemática da queima de combustíveis fósseis para gerar energia, tem gerado gases e poluentes que estão contribuindo para o aumento da poluição em todo o mundo. As emissões de dióxido de carbono (CO₂), subproduto ligado à combustão de compostos que contêm carbono em sua composição, têm sido alvo de crescentes preocupações da comunidade científica internacional, já que este gás é tido como o principal causador do efeito estufa no nosso planeta, influenciando diretamente em seu aquecimento, comprometendo assim a sustentabilidade ambiental devido as fortes alterações climáticas.

Em consequência disto, tem-se observado um rápido avanço no desenvolvimento e na pesquisa por fontes alternativas de energias renováveis, isto é, por biocombustíveis, a exemplo do bioetanol, biogás, biodiesel e bio-óleo. Dentre estes biocombustíveis citados, o biodiesel que é proveniente dos óleos vegetais e gorduras, tem se destacado como um biocombustível promissor devido o seu caráter renovável, baixa toxicidade e reduzida emissão de gases poluentes, tais como, compostos nitrogenados e sulfurosos.

No tocante a produção do biodiesel, as principais rotas de produção para este biocombustível são as reações de transesterificação, esterificação, craqueamento térmico e catalítico, e a hidroesterificação. Porém, entre estas rotas de produção, as reações de transesterificação metílica predominam no mundo. Neste processo, óleos vegetais ou sebo animal são misturados ao metanol que associados a um catalisador, produz o biocombustível. No Brasil, apesar da predominância do metanol, existem empreendimentos que utilizam a rota etílica (Dantas *et al.*, 2014).

Segundo Lam e Lee (2011), o biodiesel pode ser produzido com dois tipos de álcool: o metanol, proveniente do petróleo, ou o etanol, proveniente da cana-de-

açúcar. A produção de biodiesel, com o uso do etanol, ainda está em estudo nas universidades e centros de pesquisas. Na medida em que as pesquisas apontarem para a melhor viabilidade do etanol para a produção de biodiesel, não haverá nenhuma restrição ao seu uso – pelo contrário, o Brasil, na qualidade de grande produtor de álcool combustível que é, deverá ampliar seu uso.

Uma alternativa viável frente à transesterificação metílica ou etílica é a esterificação, ao qual assume uma grande importância para a produção de biodiesel, por ser considerada uma rota tecnologicamente baseada em matérias-primas (oleaginosas) de alta acidez, a exemplo da macaúba, pinhão manso, gordura animal, dendê, soja e algodão. É importante ressaltar, que a cinética de esterificação ácida é mais favorecida do que a cinética de transesterificação ácida, devido à transesterificação ser bastante sensível à presença de ácido graxos livres no meio da reação. Desta forma, os ácidos graxos livres presentes no material graxo podem ser rapidamente convertidos em ésteres metílicos ou etílicos (Ramos *et al.*, 2011).

Quanto aos catalisadores heterogêneos, os sólidos ácidos apresentam-se como uma alternativa viável frente aos catalisadores homogêneos alcalinos ou ácidos, por não formar emulsões durante o processo de lavagem, reduzir a geração de efluentes, permitir o reuso e facilitar a separação dos catalisadores (Di Serio *et al.*, 2006; Berrones *et al.*, 2014).

Dentre os catalisadores estudados, a zircônia sulfatada tem sido amplamente avaliada como catalisador para as reações de esterificação e transesterificação, pois quando na sua estrutura é introduzido o íon sulfato (SO_4^{2-}), ocorre um aumento na acidez e atividade catalítica, tornando o catalisador superácido.

O uso de catalisadores sólidos para estas reações tem se tornado cada vez mais promissor diante da possibilidade de recuperação e reuso, além destes materiais apresentarem características físicas e químicas apreciadas, tais como: sítios ácidos e básicos de Lewis e Brønsted e elevada área superficial, para a execução destas reações. Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão, salvo algumas exceções como é o caso do uso do CaO. Existe uma série de catalisadores ácidos e básicos sólidos com características heterogêneas, mas na literatura são encontrados diversos outros tipos de catalisadores heterogêneos que, em geral, podem ser classificados em três grandes grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzima imobilizada (Dabdoub e Branzel, 2009).

A grande vantagem da catálise ácida é que ésteres monoalquílicos (biodiesel) podem ser obtidos por reação de esterificação dos ácidos graxos, possibilitando a utilização de matérias-primas de baixa qualidade, as quais contêm grandes quantidades de ácidos graxos livres e, portanto, mais viáveis economicamente.

Neste contexto, os catalisadores heterogêneos, principalmente sólidos ácidos como titânia sulfatada, poliestireno sulfonado, resina Amberlyst, Nafion, e heteropoliácidos heterogêneos, destacam-se por serem menos corrosivos e, especialmente, por poderem ser reutilizados e usados em processos contínuos. Desde que Hino e Arata demonstraram que o butano poderia ser transformado em isobutano em temperatura ambiente utilizando zircônia sulfatada, esse catalisador vem recebendo grande atenção por apresentar características superácidas. A zircônia sulfatada é capaz de catalisar inúmeras reações de interesse industrial, tais como isomerização de hidrocarbonetos, craqueamento, aquilação e esterificação (Brum *et al.*, 2011).

Além da relação do tipo de catalisador mais vantajoso, a escolha do tipo de oleaginosa também é muito importante e deve considerar aspectos econômicos (produtividade agrícola, teor de óleo no grão e custo de produção), aspectos sociais (custo da terra, empregabilidade e manejo da cultura) e ambientais (grau de mecanização, esgotamento do solo e demanda hídrica).

Dentre os diversos tipos de oleaginosas existentes no Brasil, o uso do óleo de algodão na produção do biodiesel se torna viável pelo fato da região Nordeste ser uma grande produtora do óleo de algodão, sendo um óleo usado em várias aplicações, podendo ser usado na produção de biodiesel.

Em vista disso, a presente tese teve como objetivo a sintetização de dois tipos de zircônia, sem e com itria, através do método de reação de combustão para uma análise comparativa com uma zircônia comercial, tendo em vista a utilização destes catalisadores no processo de esterificação do óleo de algodão para obtenção de biodiesel. Na zircônia sintetizada, sem a presença da ítria, foi analisado dois métodos de impregnações úmidas do íon sulfato na superfície da zircônia, objetivando desta forma, encontrar um meio de tornar o catalisador mais superácido. De posse da certeza do melhor método de impregnação e dos tipos de zircônia encontrados, o próximo passo foi fazer uma análise na possível influência das fases encontradas na zircônia, já que muitos trabalhos científicos publicados nos últimos anos têm correlacionado à fase tetragonal como favorável ao aumento da

superácidez do referido catalisador (Brum *et al.*, 2011; Dafrawy *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2017). Por fim, foi observado também a influência do tempo reacional sobre o teor de éster produzido logo após a reação de esterificação, possibilitando assim, um estudo amplo e inovador no que se refere ao melhor método de impregnação do íon sulfato, a influência das fases presentes no sistema e as variações dos tempos reacionais durante a reações de esterificação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biocombustível

A substituição dos combustíveis fósseis pelas energias renováveis tem sido motivada por diversos fatores, como os ambientais, econômicos e sociais. Por este motivo, a procura por combustíveis oriundos da biomassa vem ganhando destaque nas últimas décadas, visto que além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grande quantidade de gases poluentes.

Os biocombustíveis, diante disso, vem se destacando por serem fontes de energias renováveis derivados da biomassa, isto é, de produtos agrícolas como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, resíduos de animais, biomassa florestal, entre outras fontes de matéria orgânica.

Dentre os biocombustíveis, tem-se o biodiesel com origem no século XIX, com a invenção do motor a diesel, idealizado por Rudolf Diesel, que utilizou em seu experimento um combustível à base de amendoim, apresentando-o na feira de Paris em 1900. Contudo, em razão do acúmulo de resíduos gordurosos e depósitos de carbono, os estudos de produção de combustíveis à base de óleos vegetais foram abandonados naquele momento. Somente após os choques do petróleo (quando os países produtores elevam o preço do produto internacionalmente), as fontes de energias renováveis voltaram a ser discutidas, especialmente após 1997, com o Protocolo de Kyoto, no qual os países comprometeram-se com a redução crescente dos níveis de poluição (Menezes *et al.*, 2011; Dantas *et al.*, 2014).

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais, tais como: a soja, mamona, colza (canola), palma (dendê), girassol, pinhão manso e amendoim, entre outros. As de origem animal podem ser obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura. Esse biocombustível é utilizado em substituição ao óleo diesel, em percentuais adicionados no óleo diesel ou integral, nos motores à combustão dos transportes rodoviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica. O biodiesel compõe, junto com o etanol, uma importante oferta para o seguimento dos combustíveis. Ambos são denominados de biocombustíveis por derivarem de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que podem ser utilizada

para a produção de energia) e por serem menos poluentes (Demirbas, 2009; Fátima, Pinheiro e Maia, 2010; Delai *et al.*, 2014).

A ideia do uso do biodiesel no Brasil não é nova. Segundo Menezes *et al.* (2011), em seu livro sobre a produção de óleos vegetais em Pernambuco para conversão em biodiesel, esse combustível foi pioneiramente desenvolvido na Universidade Federal do Ceará em 1977, onde foi criada uma empresa, a Produtora de Sistemas Energéticos Ltda (PROERG), que implantou uma unidade piloto industrial com a capacidade produtiva de 200 litros por hora de biodiesel. Naquela época foram utilizadas diversas oleaginosas, tais como soja, babaçu, amendoim, algodão, colza, girassol, dendê, maracujá e até óleo de peixe.

Passados 28 anos desse pioneirismo no Ceará, o biodiesel foi introduzido na matriz energética pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2% a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (Flexor, 2010; Oliveira, Leal e Abreu, 2012).

O Brasil tem potencial para ser líder mundial na produção de biodiesel, decorrente da enorme variedade de alternativas de matéria-prima para o fornecimento do óleo vegetal ou gordura animal, nenhum outro país no planeta terra é tão apropriado para diferentes culturas de oleaginosas. O avanço na produção do biodiesel pode ser observado através da projeção da demanda de biocombustíveis líquidos que será adicionado ao diesel até o ano de 2017, conforme Figura 1 do Ministério de Minas e Energia - MME.

Além do atrativo econômico, o biodiesel é vetor de qualidade ambiental. Emite 98 % menos de CO₂ (gás carbônico) do que o petróleo, não é tóxico, é cem vezes mais biodegradável que o óleo diesel comum, libera menos partículas de enxofre e não produz fumaça preta nem odores desagradáveis. Possibilita, também, a utilização dos créditos de carbono vinculados ao mecanismo de desenvolvimento limpo, decorrentes do Protocolo de Kioto (ratificado em 1997), e o uso de terras inadequadas para a produção de alimentos que podem ser utilizados como matérias-primas para produção de biodiesel (Pacheco, 2006).

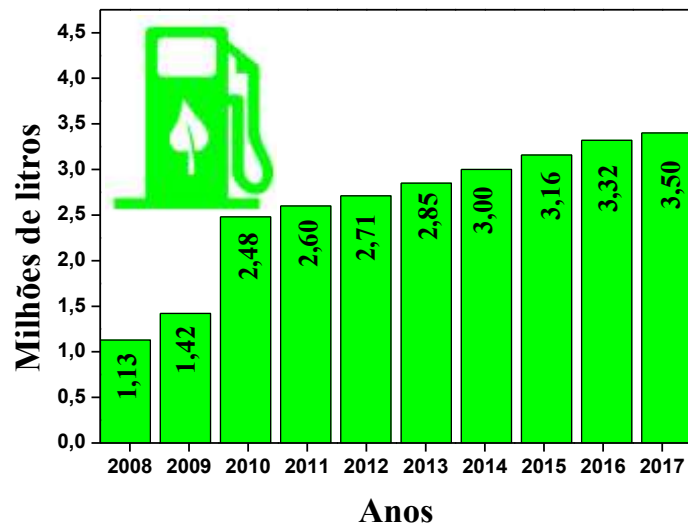


Figura 1 - Demanda de biodiesel entre os anos de 2008-2017 (MME, 2017).

A Figura 2 apresenta o mapa do Brasil com a distribuição nacional do plantio do algodoeiro. Segundo o sexto levantamento da Conab (setembro/2015), o estado do Mato Grosso continua sendo o líder no processo produtivo, sendo seguido pelos estados da Bahia e Goiás. Outros estados, como São Paulo, Maranhão, Paraná, Ceará, Minas Gerais, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Piauí e Paraíba, também são destaque na produção nacional dessa oleaginosa (Motta *et al.*, 2015). Diante desse cenário, a produção mundial de algodão em pluma é esperada atingir na temporada 2016/17, cerca de 23,7 milhões toneladas contra 23,65 milhões da safra 2015/2016, onde a Conab espera que em 2017 as exportações brasileiras de pluma atinja em média 800 mil toneladas (Teixeira e Neto, 2016).

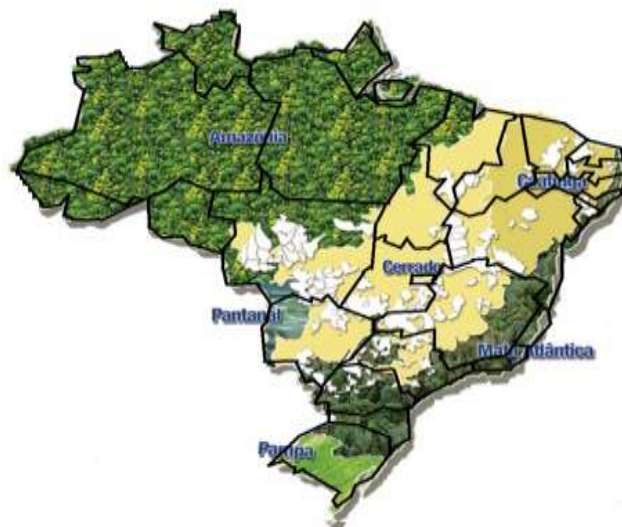


Figura 2 - Distribuição Nacional do plantio do algodoeiro (Motta *et al.*, 2015).

2.2 Óleo de Algodão

A cultura do algodoeiro é uma das mais importantes no Brasil e no mundo, apresentando-se como ótima fonte de fibra para a indústria têxtil e óleo para a indústria alimentícia, além de subprodutos, gerando emprego e renda ao longo de sua cadeia produtiva. O algodoeiro é uma das plantas mais cultivadas pelo homem, sendo sua fibra o principal produto. Esta cultura tem importância sócio-econômica relevante para o Nordeste brasileiro, especialmente, para a região semi-árida (Lauxen, Villela e Soares, 2010).

De acordo com documentos da Embrapa Algodão (2008), essas áreas do Nordeste brasileiro zoneadas para o cultivo do algodão se destacam como possuidoras de condições climáticas favoráveis ao cultivo do algodão ecológico, por haver microrregiões que exercem um papel predominante na redução natural de pragas do algodoeiro, além de beneficiar os pequenos agricultores locais, por possuírem mão-de-obra familiar como fonte de trabalho, mantendo os mesmos na zona rural, evitando com isso, o inchamento das grandes cidades.

Segundo Andrade (2013), uma projeção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para o algodão em pluma, indica uma produção de 1,35 milhões de toneladas em 2012/2013 e de 2,53 milhões de toneladas em 2022/2023. Essa expansão corresponde a uma taxa de crescimento de 5,1 % ao ano durante o período da projeção e a uma variação de 87,6 % na produção. O consumo desse produto no Brasil deve crescer a uma taxa anual menor que 1,0 % nos próximos dez anos, alcançando um total de 915 mil toneladas consumidas em 2022/2023. As exportações também têm previsão forte de expansão, 58,7 % entre 2013 e 2023. Consta como informações nessa mesma projeção, que o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), indicou que as exportações brasileiras entre 2013 e 2014 teriam aumentado 41,4 %.

Um conjunto de fatores apontados pode favorecer a produção de algodão do Brasil. O primeiro é a mudança da política do algodão na China, maior produtor mundial, que vem estimulando os produtores de grãos no país, o que tem tornado o mercado de grãos mais atrativo aos produtores chineses. Outro fator é o aumento dos salários que coloca a produção de algodão por ser uma lavoura trabalho-intensiva, em posição desfavorável em relação à produção de grãos. O terceiro fator

é o deslocamento para baixo dos preços do algodão fora da China, relativamente a outras *commodities*.

De acordo com a Figura 3, é possível observar uma projeção de crescimento na produção de plumas de algodão no Brasil de 87,6 %, um aumento no consumo de 3,6 % e nas exportações de 58,7 % entre os anos de 2012 e 2023 (Andrade, 2013).

Além da fibra, são gerados vários coprodutos do algodão, como exemplos, óleo comestível e margarinas (extraídos das sementes e produzidos pela indústria alimentícia), estearina e glicerina (utilizadas pela indústria farmacêutica), e sabões (a partir da barra resultante da refinação do óleo combustível). O línter é usado nas indústrias de celulose, algodão hidrófilo, filtros, filmes e explosivos (Vainsencher, 2009).

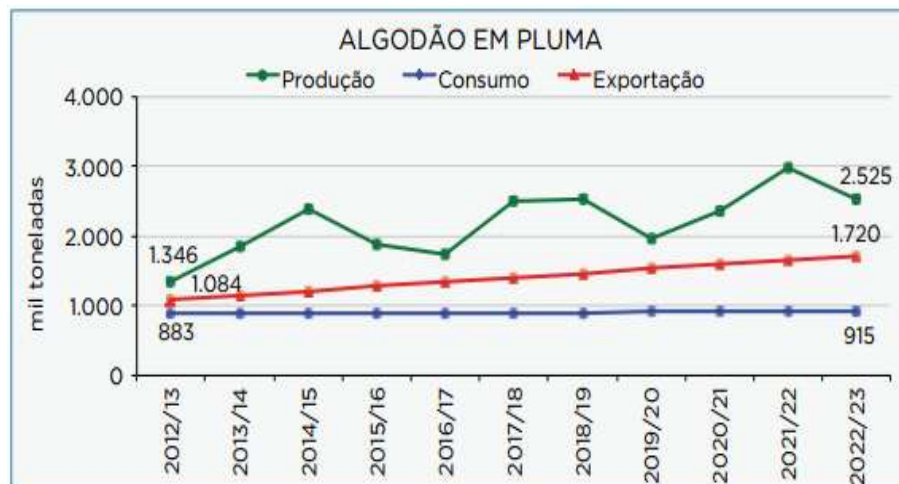


Figura 3 - Produção, Consumo e Exportação de Algodão em pluma no Brasil (Andrade, 2013).

Ademais, da extração industrial do óleo, resulta uma torta que é usada na alimentação animal (uma das rações mais ricas em proteínas), o farelo é utilizado como adubo nitrogenado, à casca é usada como combustível e, finalmente, como último subproduto da combustão, deixa uma cinza com elevado teor de potássio (Vainsencher, 2009).

O óleo de algodão é um subproduto advindo do processamento da semente, co-produto este proveniente do beneficiamento da pluma do algodoeiro. Esta matéria-prima é a mais importante para a produção do biodiesel nacional, ficando atrás, apenas, da soja e do sebo bovino. A soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada, correspondendo a 77,7 % do total, seguida de gordura animal com

18,8 %, 2 % de óleo de algodão e outros materiais graxos, com participação de 1,5 % do total (Schirmer e Ribeiro, 2017).

A composição do óleo de algodão consiste substancialmente de ácidos graxos C-16 e C-18, os quais apresentam não mais do que ligações duplas. Ademais dessas informações, o perfil dos ácidos graxos é tipicamente constituído de grupos de ácidos oleicos e linoleicos, os quais totalizam quase 75 % dos ácidos graxos. Apesar disso, a vantagem do óleo de algodão em relação às outras culturas é o preço. O custo para produzir biodiesel a partir do algodão é um dos mais baratos do mundo (Royo, 2010; Silva, 2011).

Mediante a Tabela 1 é possível observar que apesar da existência de várias oleaginosas favoráveis à produção de biodiesel no Brasil, nem todas elas apresentam uma produtividade relevante alta para suprir a demanda de produção nacional, como é o caso da soja, sebo bovino e algodão.

Tabela 1 - Características das principais oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil (Silva, 2011).

Espécie	% de óleo	Produção 2008/2009 (mil de toneladas)
Algodão	18-20	3.189
Amendoim	45-50	292
Palma (Cacho)	20-30	570
Girassol	42-45	157
Mamona	45-50	133
Soja	18-20	57.630
Sebo bovino	-	1.560

2.3 Obtenção do Biodiesel

A obtenção do biodiesel dá-se mediante a utilização de vários procedimentos reacionais, dentre as quais destacam-se a transesterificação, esterificação, hidroesterificação e esterificação seguida de transesterificação (Silva, 2011).

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado e este ocorre mediante a mistura de uma fonte lipídica refinada, isto é, de baixa acidez ($< 2 \text{ mg KOH g}^{-1}$) a um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo (Silva, 2011), ou enzimático (Ramos *et al.*, 2011). Como produto final ter-se-á um éster alcoólico e o glicerol (Figura 4).

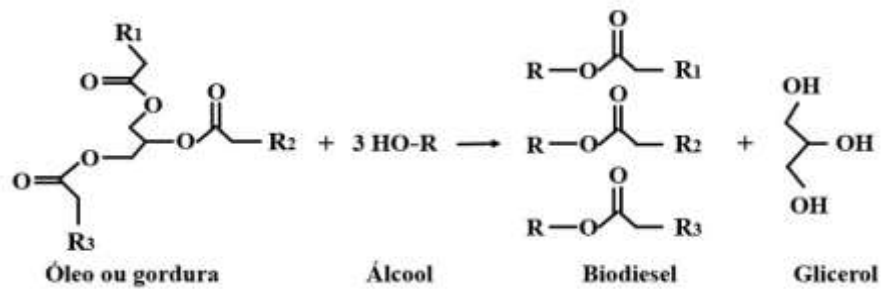


Figura 4 - Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.

A esterificação (Figura 5), por outro lado, consiste na reação de uma fonte lipídica de elevado teor de ácidos graxos, ou seja, óleo não refinado ou usado, com um álcool na presença de um catalisador ácido (Silva, 2011). Logo a esterificação de ácidos graxos assume grande importância para a produção de biodiesel por ser considerada uma rota tecnológica baseada em matérias-primas de alta acidez (Ramos *et al.*, 2011).

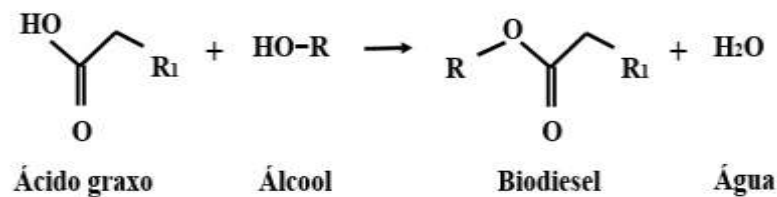


Figura 5 - Esquema reacional da reação de esterificação.

O processo de hidroesterificação (Figura 6), hidrólise seguida de esterificação, favorece a utilização de matérias-primas de qualquer teor de ácidos graxos e umidade, tais como: óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras, subprodutos de refino de óleos vegetais. Tradicionalmente, os ácidos graxos são obtidos pela saponificação de óleos ou gorduras com hidróxidos de sódio ou potássio, seguidos pela acidificação com ácido mineral, usualmente ácido sulfúrico (Suarez *et al.*, 2009).

O biodiesel pode ser produzido com metanol, resultando no éster metílico, ou com etanol, na forma de éster etílico. Em ambos processos, têm-se a produção da glicerina como subproduto. Este subproduto pode aumentar a competitividade do biodiesel, pois esta substância pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos e têxteis.

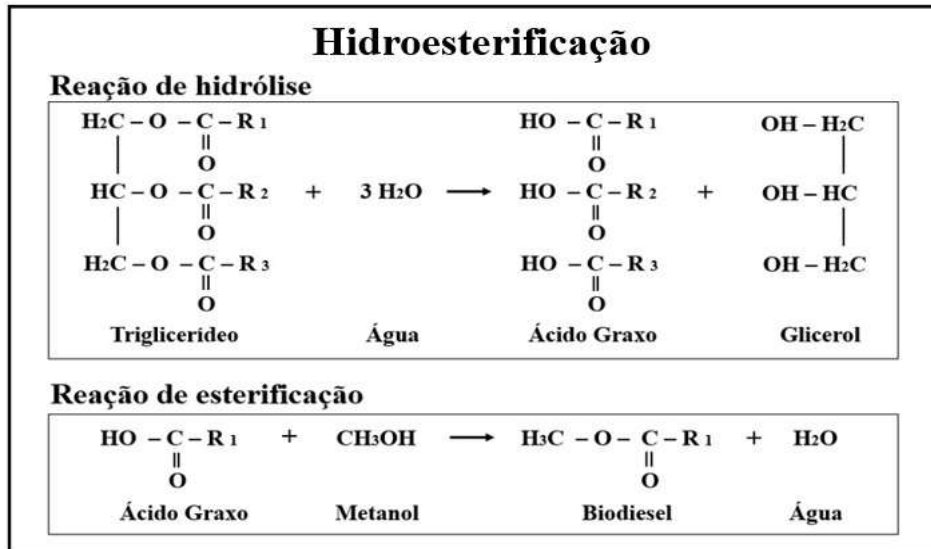


Figura 6 - Esquema reacional da reação de hidroesterificação.

A opção preferencial para o Brasil deve ser éster etílico, visto que o etanol é produzido localmente em larga escala, a custos competitivos e gerando empregos e renda rural, enquanto o metanol necessita ser importado, pois o Brasil não é auto-suficiente na sua produção. Além disso, a perspectiva de produção em larga escala do éster etílico abre também um novo mercado para o setor sucroalcooleiro (Pacheco, 2006).

Dentre os processos de obtenção de biodiesel citados anteriormente, a esterificação se destaca por gerar um biodiesel de maior pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e o elevado consumo de compostos químicos.

2.4 Esterificação

A esterificação é uma das reações utilizadas para a obtenção de biodiesel e consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. A utilização de catalisadores heterogêneos apresenta-se como uma alternativa por eliminar os problemas associados à corrosão dos equipamentos, menor toxicidade, possibilidade de recuperação (reciclagem) e facilitar a separação e purificação dos produtos (Zatta, Gardolinski e Wypych, 2011).

O processo de obtenção do biodiesel por meio de esterificação baseia-se na reação de um ácido graxo com um mono-álcool para formar ésteres. As reações de esterificações são catalisadas por ácidos, conforme ilustrado na Figura 7.

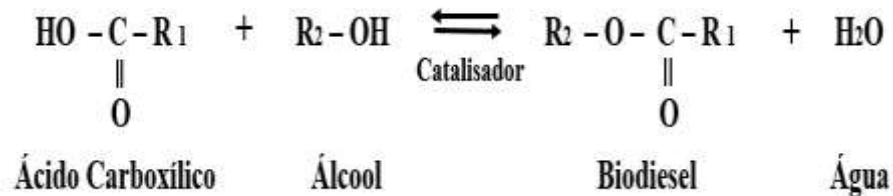


Figura 7 - Reação de esterificação.

Na Figura 8 está ilustrado o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool. Pode-se observar a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação de carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool $\text{R}_1 - \text{OH}$, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H^+ (Ramos *et al.*, 2011).

Neste processo, a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção deste combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado, não do óleo vegetal, e a formação apenas de água como subproduto.

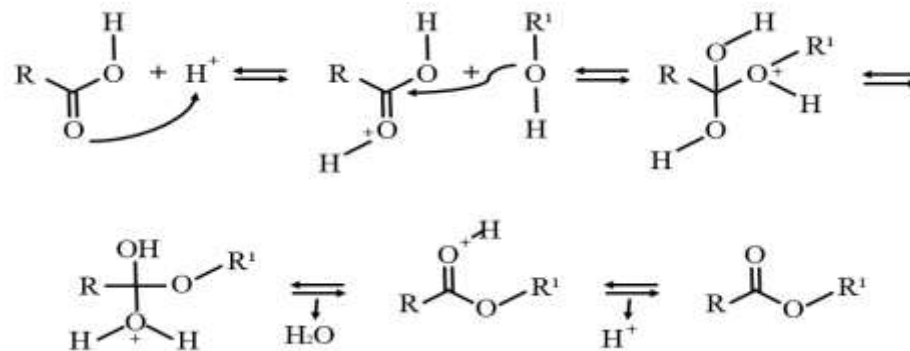


Figura 8 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.

A reação de esterificação de ácidos graxos é mais rápida do que a transesterificação de triglicerídeos. Isto porque a esterificação de ácidos graxos ocorre em uma única etapa, enquanto que a transesterificação de triglicerídeos consistem em três etapas reacionais, formando como intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos, além do glicerol como subproduto. A solubilidade de ácidos graxos

em álcoois de cadeia curta também contribui para o aumento da velocidade reacional (Rosset, Assaf e Porto, 2013; Aranda *et al.*, 2008).

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éter). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool. O processo de esterificação ocorre de preferência com álcoois de baixo peso molecular, sendo o metanol o mais usado pelo baixo custo. O etanol utilizado na esterificação não necessita ser anidro uma vez que geralmente a água pode ser retida do sistema reacional. Em vista disso, o estudo da esterificação é de grande interesse industrial e foco intenso de investigação por muitos pesquisadores (Prado, 2009).

A Tabela 2, indica as vantagens do etanol proveniente da cana de açúcar sobre o metanol de origem fóssel.

Tabela 2 - Vantagens do etanol sobre o metanol (Gomes, 2009).

Característica	Etanol	Metanol
Auto-suficiência	Sim	Não
Despesas com importação	Não	Sim
Geração de empregos no país	Muitos	Poucos
Impacto na cadeia produtiva	Grande	Pequeno
Tecnologia de transesterificação dominada	Sim	Sim
Potencial de exportação da tecnologia	Sim	Não
Compatibilidade com materiais	Maior	Menor
Toxicidade	Moderada	Elevada
Impacto em caso de acidente	Baixo	Alto
Renovável	Sim	Não
Viabilidade econômica comparativa	Equivalente	Equivalente

O processo catalítico empregado na esterificação é feito na intenção de acelerar o tempo da reação, e em determinadas condições o uso de catalisadores auxilia na obtenção de melhores rendimentos. Na esterificação os catalisadores básicos não podem ser utilizados, pois isso gera formação de sabão devido à neutralidade dos ácidos graxos. Com o uso da catálise ácida é necessário uma neutralização deste ácido na reação. Do contrário, havendo indícios desse

catalisador no produto final, este poderá provocar a corrosão em peças dos motores. Entre os catalisadores mais utilizados estão os ácidos sulfúricos e sulfônicos, por atuarem como precursores catalíticos para a espécie alcóxido que efetivamente catalisa a reação (Lisboa, 2010).

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.* (2010), 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 (Silva, 2011).

2.5 Catalisadores Superácidos

O termo superácido surgiu pela primeira vez na literatura em 1927, quando um artigo de Hall e Conant foi publicado no *Jornal da Sociedade Americana de Química (Journal of the American Chemical Society)*. Naquela época esses pesquisadores estudavam a atividade do íon hidrogênio em solução ácida não aquosa, onde reportaram que ácido sulfúrico e ácido perclórico em ácido acético glacial eram capazes de formar sais, com uma variedade de sais de bases fracas, tais como cetonas e outros compostos carbonilo. Essas soluções foram denominadas de soluções superácidas na época (Olah *et al.*, 2009).

Os óxidos metálicos quando são sulfatados têm sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos. Um sólido superácido é definido como um material sólido que apresenta uma força ácida maior que a força de ácido sulfúrico 100 %, ou seja, $H_0 \leq -12$ (Noda *et al.*, 2005; Gao *et al.*, 2013).

A super acidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios de Brønsted que são vizinhos a poderosos sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desse catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao indutor exercido pelo ânion sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted são formados

pela presença de água na estrutura do material (Noda *et al.*, 2005), conforme pode ser observado na Figura 9.

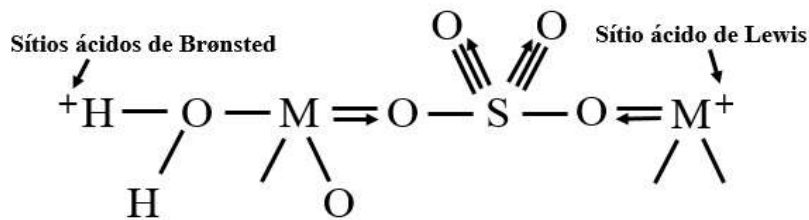


Figura 9 - Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em ácido metálico sulfatado.

O uso de catalisadores óxidos metálicos superácidos, visando à obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação ou esterificação etílica ou metílica vem se destacando ao longo dos anos. Os catalisadores são espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo de reação. Eles também auxiliam na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho, mas isso depende do tipo de processo empregado.

Os catalisadores heterogêneos 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 muitas etapas de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (Zhang *et al.*, 2010).

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 geral, os catalisadores heterogêneos se apresentam puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. Num catalisador puro (ou mássico), toda a sua massa é constituída por centros ativos. Os catalisadores suportados consistem de uma fase ativa ao processo catalítico, que pode ser um material quimicamente e termicamente estável, como exemplos de alguns óxidos, a alumina (Vieira, 2011), zircônia, e materiais do grupo espinélio.

Alguns dos catalisadores mais empregados na catálise heterogênea são: enzimas (Sanchez e Vasudevan, 2006), óxidos e oxossais (derivados de oxoácidos

tais como Na_2SO_4) (Kawashima, Matsubara e Honda, 2008), óxidos impregnados (Huaping *et al.*, 2006), complexos inorgânicos (Abreu *et al.*, 2004), hidróxidos duplos lamelares (Liu *et al.*, 2007), zeólitas (Leclercq, Fitels e Moreau, 2001) e resinas fortemente trocadoras de ânions (Lopez, Goodwinjr e Bruce, 2007). A maior vantagem da catálise heterogênea reside no fato da separação do catalisador da fase reacional ser possível, e ainda pode ser reutilizado e conseqüentemente não ser descartado para o meio ambiente.

Estudos na literatura relatam que a zircônia (ZrO_2) sulfatada como catalisador heterogêneo é utilizada na produção de biodiesel (Kansedo e Lee, 2012; Silva *et al.*, 2017).

2.6 Zircônia (ZrO_2)

A zircônia é um óxido que não é encontrado na sua forma pura na natureza, mas é encontrado nos minerais baldeleíta e zirconita (ZrSiO_4), que são as principais fontes deste material (Silva *et al.*, 2013). Quando pura é um material polimorfo, apresentando três estruturas cristalinas mais comuns: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c) (Boudjennad *et al.*, 2012), como observado na Figura 10, podendo ainda ser encontrada em outra estrutura cristalina menos comum denominada ortorrômbica (o) (Zhu *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2014).

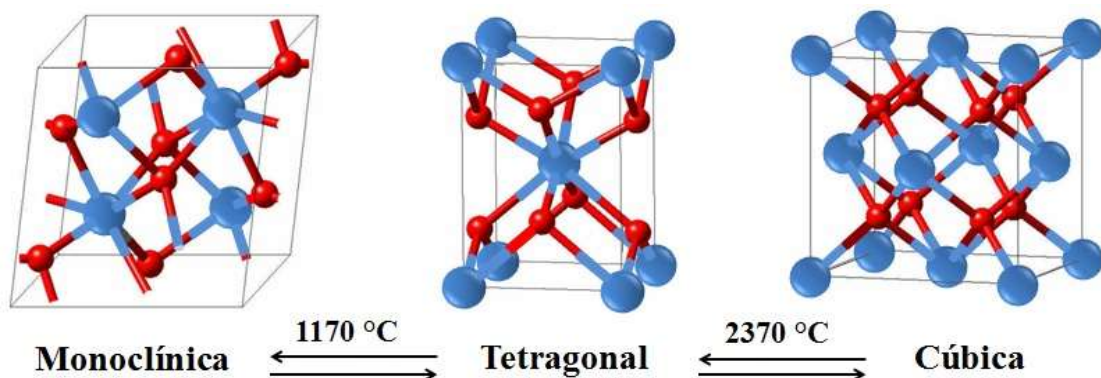


Figura 10 - Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos cinza representam os átomos de Zr, e os círculos vermelhos, os átomos de O).

A fase monoclinica é estável até aproximadamente 1170 °C. Em temperaturas mais altas transforma-se em tetragonal, a qual é estável até 2370 °C, quando se transforma em cúbica de faces centradas (Silva *et al.*, 2013).

O método de síntese pode influenciar a transição de fase da zircônia fazendo com que a fase tetragonal ocorra em temperaturas inferiores a 1170 °C, assim como pode ocorrer o surgimento de uma fase ortorrômbica entre a transição da fase monoclinica para tetragonal, e conseqüentemente pode também causar alterações na morfologia das amostras sintetizadas, o que resulta em alterações nas propriedades da ZrO_2 (Silva *et al.*, 2014).

Há grande contradição sobre as fases da ZrO_2 , pois a existência dessas fases relatadas na Figura 10 é apenas para a ZrO_2 pura encontrada em minerais baldeleíta e zirconita ($ZrSiO_4$) à pressão ambiente, favorecida termodinamicamente à centenas de anos. As ZrO_2 produzidas comercialmente ou através de outras técnicas de obtenção, a exemplo de sol-gel, método Pechini, reação de combustão, entre outros, vêm demonstrando que as fases monoclinica e tetragonal não são tão estáveis como se afirmam na literatura, o que impulsiona a busca por estabilizadores para manter essas fases estáveis para uma determinada finalidade. Segundo Feder *et al.* (2003), ao estudarem as propriedades mecânicas e a microestrutura de uma ZrO_2 dopada com Y_2O_3 , relataram que a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica é de natureza martensítica, ao qual envolve uma expansão volumétrica anisotrópica em torno de 4%, referente ao aumento brusco nos parâmetros de rede da célula unitária tetragonal para a monoclinica.

Trubelja, Potter, Helble, (2010), estudando a obtenção de ZrO_2 ortorrômbica pelo método sol-gel, afirmaram que quando se altera a temperatura e a pressão acima de 3,5 GPa ocorre uma mudança de fase da monoclinica para a fase ortorrômbica. A fase ortorrômbica pode ocorrer devido a uma transição de fases da monoclinica para a tetragonal, conforme pode ser observado na Figura 11.

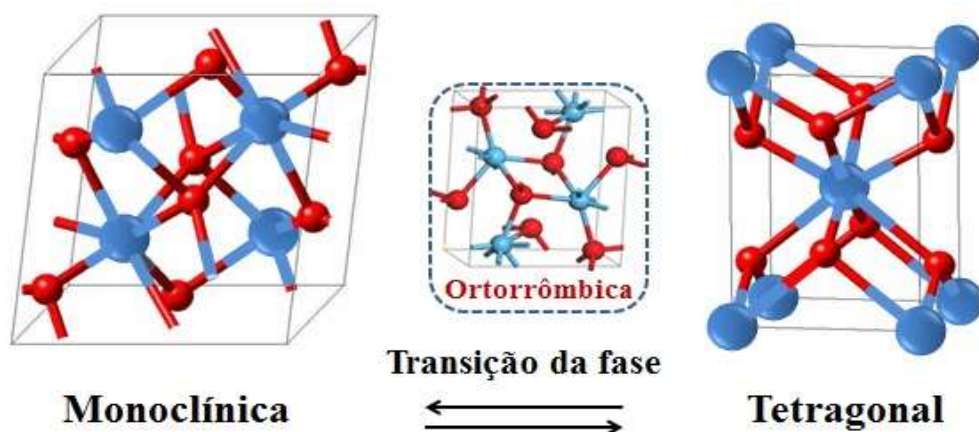


Figura 11 - Transição de fases da monoclinica para tetragonal.

Silva *et al.* (2015) ao sintetizar e sulfatar ZrO_2 para obtenção de catalisadores para uso na esterificação para produção de biodiesel, observaram a presença da fase tetragonal após a sulfatação entre as temperaturas de 500 e 600 °C. Os autores mostraram que a sulfatação influenciou a transição de fase monoclinica para tetragonal indicando que o método de síntese e modificações no método possibilita a transição de fase da monoclinica para tetragonal em temperaturas bem abaixo de 1170°C .

Além disso, pode-se constatar pela Figura 12 que os picos principais das fases tetragonal e ortorrômbica estão muito próximos um do outro, com uma diferença de apenas $d\theta = 0,09^\circ$ entre seus ângulos (conforme Equação 1), e de acordo com as fichas cristalográficas JCPDF 79-1769 (zircônia tetragonal) e JCPDF 79-1796 (zircônia ortorrômbica) do pacote de dados do programa da Shimadzu (Silva *et al.*, 2014).

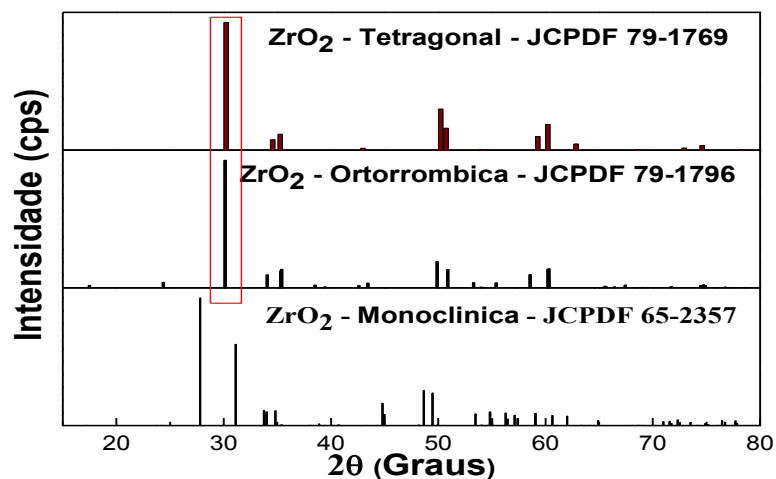


Figura 12 - Difratomogramas padrão da ZrO_2 monoclinica, ortorrômbica e tetragonal obtidas do banco de dados do programa da Shimadzu.

$$d\theta = 2\theta_{(\text{tetragonal})} - 2\theta_{(\text{ortorrômbico})} = 30,223^\circ - 30,133^\circ = 0.09^\circ. \quad (1)$$

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 (Chevalier *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013), o que a torna um material bastante versátil em suas características e possibilita o uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento

refratários, material semicondutor (Heshmatpour e Aghakhanpour, 2011), membranas (Fang *et al.*, 2012) prótese e implantes dentários (Thompson *et al.*, 2011), implantes ortopédicos (Lee e Liu, 2013), materiais biológicos (Zhang *et al.*, 2010), pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio (Deshmane e Adewuyi, 2012), suporte de catalisadores (Añez *et al.*, 2009) e como catalisador para biodiesel (Morales *et al.*, 2012).

No trabalho de Khatri, Mishra e Rani, (2010), sobre síntese e sulfatação da zircônia como catalisador para reações de benzilação, foi citado que a zircônia é bem cotada na catálise devido à alta acidez, induzida por sulfatação, sendo utilizada em diferentes processos industriais, tais como isomerização de hidrocarbonetos, acilação de Friedel Crafts, aquilação e esterificação.

Em produção de laboratório vários métodos alternativos são utilizados para se obter zircônia, pode-se citar como os mais comuns o método sol-gel (Heshmatpour e Aghakhanpour, 2011), método Pechhini (Grzebielucka *et al.*, 2010), método de coprecipitação (Nicholas *et al.*, 2012) e o método de reação de combustão (Costa *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2017).

2.7 Reação de Combustão

A técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um combustível como reagente redutor. Dentre as fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água e baixas temperaturas são suficientes para fundí-los, possibilitando uma excelente homogeneização da solução (Jain *et al.*, 1981).

A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento, através da qual reações exotérmicas são utilizadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo baseia-se no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica ocorre, tornando-se auto-sustentado e resultando no produto final dentro de um curto período de tempo. Em um processo de combustão convencional, por exemplo, forçado a combustão, a ignição ocorre devido à adição de energia local a partir de uma fonte externa, como um fio elétrico, faísca ou chama (Costa *et al.*, 2009).

O processo de síntese por reação de combustão, tem se destacado para produção de sistemas cerâmicos, visto favorecer a obtenção de produtos de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de produtos com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza, homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com boa cristalinidade. Têm-se o fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento, não requer múltiplas etapas. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas. Pela reação de combustão pode-se realizar a preparação de produtos em bateladas em escala piloto (Costa *et al.*, 2007; Costa e Kiminami, 2012; Diniz *et al.*, 2017).

O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e atinge elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação do produto em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo (Costa *et al.*, 2009). O uso dessa técnica na síntese foi desenvolvido mediante a utilização de reagentes de fácil oxidação e de combustíveis que atuam como reagentes redutores, como por exemplo, a ureia.

De acordo com Zhang e Stangle (1994), o tempo e a temperatura de chama da combustão são importantes parâmetros que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e a priori é determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. Segundo Costa *et al.* (2009), estes parâmetros são diretamente dependente de vários fatores como a exemplo, o tipo de precursor utilizado, o tipo de recipiente, a fonte de aquecimento externo e a quantidade e o tipo de combustível utilizado durante a síntese por reação de combustão, e que estes fatores variam de sistema para sistema. Assim, é possível alterar a cinética da reação de combustão e consequentemente alterar a temperatura e tempo de combustão mediante a otimização destes fatores. Leal *et al.* (2011) reportaram que o controle da temperatura e tempo de combustão assume severa importância na síntese por reação de combustão, visto que as características finais do produto sintetizado,

como estrutura cristalina, tamanho e distribuição de partícula, grau de aglomeração e área superficial dependem diretamente destes dois parâmetros. Segundo Costa *et al.* (2003) e Costa *et al.* (2007), independentemente do tipo de material a ser obtido, seja ele óxido ou não óxido, e do tipo de aquecimento externo utilizado para ativação da reação, se faz necessário à utilização de um combustível, para que haja a auto-ignição e conseqüente combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação do produto de um determinado sistema cerâmico está atrelada principalmente ao custo, porém outros fatores são importantes, tais como a valência, massa molecular (tamanho da cadeia orgânica), facilidade de utilização e comercialização também influenciam a obtenção do produto final.

Diante de toda essa contextualização quanto à relação dos catalisadores mais versáteis e quanto à escolha de matérias-primas oleaginosas mais adequada, a zircônia sulfatada quando utilizada como catalisador heterogêneo na esterificação do óleo de algodão, desponta como uma promissora tecnologia e oferece um exponencial crescimento das pesquisas na área de catalise.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas três tipos de ZrO_2 , das quais, duas delas (ZS e ZSY) obtidas através do método de síntese de reação de combustão e uma terceira comercial (ZC) fornecida pela empresa Saint-Gobain Zirpro, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras e métodos de obtenção dos catalisadores de zircônia.

Amostra	Métodos de obtenção dos catalisadores de zircônia
ZS	Sintetizada por reação de combustão
ZSY	Sintetizada com Ítria por reação de combustão
ZC	Zircônia Comercial
ZS-IFM	Sulfatada com íon sulfato (usando Impregnação Física Manual + calcinação)
ZS-IMA	Sulfatadas com íon sulfato (usando Impregnação em Moinho Atritor + calcinação)
ZSY-IMA	
ZC-IMA	

Para a obtenção das amostras de zircônias por síntese de reação de combustão (ZS e ZSY), sulfatação das amostras (ZS, ZSY e ZC) e posteriormente testes catalíticos de esterificação para todas as amostras (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA), foram utilizados os reagentes descritos da Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados no procedimento experimental.

Reagentes	Formula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
n-propóxido de zircônia	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	327,57	70
Ureia	$CO(NH_2)_2$	60,06	89
Etanol (álcool etílico)	C_2H_5OH	46,07	95,5
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	85 – 95
Nitrato de Ítrio (III) hexahidratado	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383,01	99,9
Sulfato de amônio	$(NH_4)_2SO_4$	132,1405	99

3.2 Método de obtenção das amostras ZS e ZSY sintetizadas

O primeiro passo foi sintetizar ZS e ZSY em grande quantidade, em escala acumulada de 150 g, por reação de combustão. Para isso foi usado o precursor n-propóxido de zircônio $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ como agente oxidante e a ureia (combustível) como agente redutor. Como fonte de aquecimento externo foi usado uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura máxima média de aproximadamente 782 °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, $\phi = 1$ (Jain *et al.*, 1981).

As quantidades estequiométricas dos reagentes para síntese da amostra ZS foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio e 12 mols de ureia. Como n-propóxido de zircônio é líquido, foram utilizados 6,19 mL de n-propóxido de zircônio e 14,41 g de ureia. Para a amostra ZSY as quantidades estequiométricas foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio, 0,03 mol de nitrato de ítrio hexahidratado e 11,99 mols de ureia.

Para determinar a quantidade estequiométrica de combustível ureia e dos reagentes em gramas, multiplicou-se a quantidade dos reagentes em mol (n), por suas respectivas massas moleculares (Mm), como demonstra os cálculos seguintes:

- **Cálculos para sintetizar a amostra ZS:**

$$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4 = 1 \text{ mol} \times 327,57456 \text{ g/mol} = 327,57 \text{ g}$$

$$(NH_2)_2CO = 12 \text{ mols} \times 60,06 \text{ g/mol} = 720,72 \text{ g}$$

- **Cálculos para sintetizar a amostra ZSY:**

$$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4 = 1 \text{ mol} \times 327,57456 \text{ g/mol} = 327,57 \text{ g}$$

$$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 0,03 \text{ mol} \times 383,01 \text{ g/mol} = 11,49 \text{ g}$$

$$(NH_2)_2CO = 11,99 \text{ mols} \times 60,06 \text{ g/mol} = 720,12 \text{ g}$$

Logo, se tem que a quantidade em gramas de reagente total (RT) para produzir a zircônia desejada e a soma dos seus cálculos, ressaltando que o $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ se encontra no estado líquido, sendo necessário uma transformação para poder adequar os valores.

A densidade do n-propóxido de zircônio pode variar de acordo com o fabricante do produto, nesse caso, de acordo com fabricante a densidade foi $d = 1,058 \text{ g/cm}^3$.

$$V = \frac{m}{d} = \frac{327,57\text{g}}{1,058\text{g/cm}^3} = 309,61 \text{ cm}^3.$$

Como $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$, logo $V = 309,61 \text{ cm}^3$.

Considerando que a quantidade total de reagentes (RT), ao ser colocada em um recipiente de 2 L (2000 mL), leva a um grande desperdício de material, devido durante a reação os reagentes formarem um grande volume, liberando muito gases e expelindo material para o meio, sendo então necessário reduzir a quantidade total de reagentes (RT) calculado para o isopropóxido de zircônio e para a ureia em 98 % da quantidade de RT, então usou-se apenas 2 % da quantidade de RT calculado na estequiometria, obtendo-se as seguintes quantidades:

$$V = \frac{309,61}{50} = 6,18 \text{ mL e a massa da ureia} = \frac{720,72 \text{ g}}{50} = 14,41 \text{ g}$$

Para esta quantidade de reagentes usada na síntese se produz aproximadamente 3,45 g de produto por bateladas para cada amostra. Todas as sínteses dos catalisadores foram conduzidas no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCG, via reação de combustão.

As zircônias obtidas por reação de combustão e a zircônia comercial foram desaglomeradas com auxílio de almofariz e peneirados em peneira 325 mesh (44 μm), e posteriormente foram sulfatadas. As amostras de zircônia antes e após a sulfatação foram caracterizadas, conforme Figura 13, que ilustra o fluxograma da metodologia utilizada na síntese de reação de combustão das amostras ZS e ZSY, uso da amostra comercial ZC, caracterizações, métodos de sulfatações através da impregnação física manual e impregnação por moinho atritor, medidas de pHs, obtenção do biodiesel por reação de esterificação, medidas catalíticas e reuso.

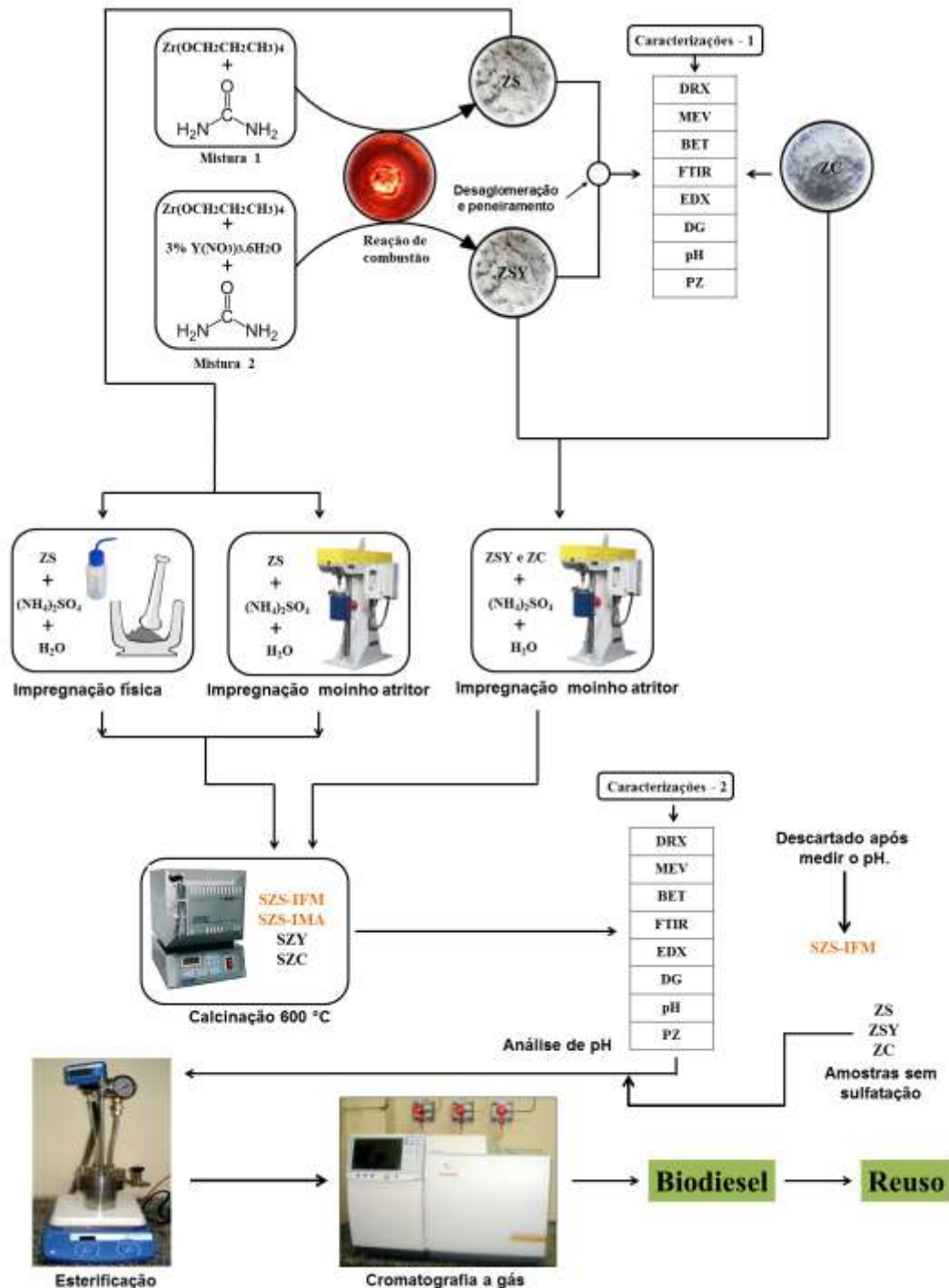


Figura 13 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.

3.2.1 Tempo e Temperatura de Reação

A temperatura da reação de combustão foi medida através de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$), de maneira que a temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição, de forma *on-line*. O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a

dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250 °C a 1700 °C, e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido através de um cronômetro digital (marca Technos).

3.2.2 Processos de impregnações do Íon Sulfato na ZrO_2 .

- **Dispersão física manual:**

Neste método, a sulfatação da ZrO_2 sintetizada por reação de combustão foi realizada conforme modificação na metodologia proposta por Sun *et al.* (2005). 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 ZrO_2 em estufa sem circulação de ar a 110 °C por 24 horas. Transcorrido este período, realizou-se a mistura da ZrO_2 com o sulfato de amônia $[(NH_4)_2SO_4]$ de modo a proporcionar um teor de íon SO_4^{2-} de 30 % em relação a massa da ZrO_2 . A mistura do suporte e fonte do íon sulfato foi conduzida em almofariz de ágata e pistilo 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 110 °C por 24 horas para, posteriormente, ser calcinada em forno mufla a 600 °C por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme descrito na Figura 14.

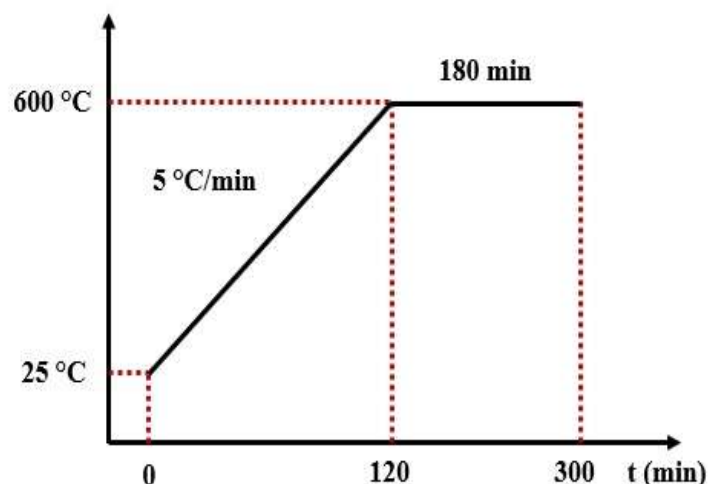


Figura 14 - Gráfico do controle de aquecimento em relação ao tempo em forno mufla.

- **Dispersão através de moinho atritor:**

Foi usado um moinho de bolas da marca Fisatom, modelo 712, para uma homogeneização da ZrO_2 com 30 % $(NH_4)_2SO_4$, a partir do movimento contínuo de rotação (700 rpm) e atrito entre as bolas sobre o produto [$ZrO_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$] por um período de 20 minutos. Dessa forma esperou-se que o íon sulfato tivesse uma maior aderência sobre a superfície da ZrO_2 . Ao término deste procedimento, a mistura foi seca em estufa a 110 °C por 24 horas para, posteriormente, serem calcinadas em forno mufla a 600 °C por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme Figura 14.

3.3 Caracterizações

Os catalisadores sintetizados (ZS e ZSY), comercial (ZC) e sulfatados (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram submetidos às caracterizações de Difração de Raios X (DRX), Potencial hidrogeniônico (pH), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Distribuição Granulométrica (DG), Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET), Espectrometria da Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). Todas as caracterizações foram realizadas em triplicatas para se obter uma maior precisão dos resultados, com exceção das caracterizações de MEV.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade, tamanho de cristalito dos catalisadores (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZS-IFM, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X BRUKER modelo D2 Phaser, (radiação Cu K) e voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. 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. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do *software* DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (Sekar *et al.*, 1998). 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. O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCCG.

3.3.2 *Potencial Hidrogeniônico (pH) e Potencial Zeta*

Para medir o potencial zeta das amostras, a análise foi realizada da seguinte forma: colocou-se 10 mL de água deionizada ou destilada com pH neutro em um becker de 20 mL e adicionou-se cerca de 0,004 g da amostra a ser analisada, agitando por 5 minutos. Depois coletou-se 0,5 mL e colocou-se em uma célula eletrodo para ser feita a leitura do potencial zeta. O pH foi medido com o restante da solução que ficou no becker, tendo assim um único resultado de potencial zeta e uma única medição de pH para cada amostra em análise.

O equipamento utilizado para a medição de potencial zeta é o mesmo utilizado para a medição do tamanho de partículas, o analisador de nanopartículas HORIBA SZ-100. Esse analisador pode ser utilizado para monitorar o efeito da adição do defloculante ou sais (dependendo do tipo de amostra a ser analisada), proporcionando assim encontrar uma região onde a partícula se encontre totalmente estável (evitando agregação ou sedimentação das partículas na emulsão), o que geralmente ocorre abaixo de -30 mV ou acima de +30 mV. Esse ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UFCCG.

Quando se deseja calcular uma curva para determinar o comportamento ácido ou básico de uma amostra, fez-se então a leitura do potencial zeta com a variação do pH. Esse pH foi medido através de um Phametro de Bancada, modelo Logen mPA 210, mostrando simultaneamente o pH (escala de 0 a 14) e a temperatura da solução que está sendo medida.

3.3.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Os aspectos morfológicos das amostras (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca Philips, modelo Megellan 400 L, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA/UFSCar.

3.3.4 Distribuição Granulométrica (DG)

Com a finalidade de se controlar a distribuição do tamanho de partículas das amostras em análise, foi utilizado a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para determinar o tamanho das partículas. O equipamento utilizado foi o analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), que dependendo das propriedades físicas das amostras, possui uma faixa dinâmica de medição de 0,3 nm a 8000 nm. Ressaltando que o limite inferior é influenciado pela concentração, pela intensidade de dispersante de luz da amostra e pela presença de partículas grandes e indesejadas. Já o limite superior é influenciado pela densidade da amostra, pois a técnica de dispersão de luz dinâmica é modelada de acordo com todos os movimentos Brownianos, e não pelo assentamento gravitacional. O espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UEMa/UFCG.

3.3.5 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial específica das amostras (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir de isotermas de adsorção de gases foi possível obter as características de suas texturas, sendo utilizado um equipamento modelo Nova 3200e, marca Micromeritics, do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte Equação (Reed, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente por Reed (1996) e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

A densidade teórica (ρ) utilizada foi de $5,606 \text{ g/cm}^3$ para a zircônia monoclinica, obtida de acordo com a ficha cristalográfica JCPDF 65-2357, do pacote de dados do programa da SHIMADZU. O volume de poro e o diâmetro de poro foram calculados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Helenda (BJH).

3.3.6 *Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de FTIR das amostras (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram obtidos usando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, com faixa de leitura entre 4000 e 400 cm^{-1} . Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características da zircônia obtida por reação de combustão. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula. O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

3.3.7 *Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)*

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio foi realizado no LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UAEMa/UFCG.

3.4 Testes catalíticos

Para avaliação da atividade catalítica, as amostras (ZS, ZSY, ZC, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foram testadas nas reações de esterificação do óleo de algodão em presença de etanol (como agente de alcoólise). A escolha do etanol foi com o objetivo de se obter um combustível totalmente renovável, já que o metanol é proveniente de fontes não-renováveis, a exemplo do petróleo.

No processo da esterificação foram utilizados 30 g de uma fonte lipídica, composta de óleo de algodão refinado ($0,4 \text{ mg KOH g}^{-1}$), adquirido em comércio local, com ácido oleico (Vetec P.A), essa mistura foi para simular um óleo residual com índice de acidez de 15 % em ácido oleico (Chung e Park, 2009).

A quantidade das amostras testadas como catalisadores foi calculada em relação a massa da mistura (85 % de óleo algodão e 15 % de ácido oleico). As condições reacionais para síntese do biodiesel estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições reacionais utilizadas na esterificação do óleo de algodão em presença de etanol.

Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
1000	180	8	1:12	3

Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG e foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento e a agitação do sistema foram promovidos por uma placa modelo IKA C-MAG HS 7, e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme Figura 15.



Figura 15 - Reator de aço inox utilizado nas reações de esterificação.

O produto reacional obtido na reação de esterificação foi reservado em um funil de decantação para a separação de fase e lavagem com água destilada (10 repetições). Finalizada a lavagem o produto reacional foi centrifugado por 25 minutos a 9000 rpm's, com finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador sólido remanescentes. Com a conclusão dessa etapa, o produto reacional foi acondicionado em um tubo eppendorf de 1,5 mL para ser conservado em geladeira a temperatura entre 6 e 10 °C. Posteriormente o produto reacional foi analisado em cromatografia gasosa. O restante, proveniente da mesma reação, foi acondicionado em vidro com vedação, em volto de papel alumínio, para análises futuras de possíveis degradações dos ésteres etílicos.

3.5 Caracterizações dos Produtos da Esterificação

Os produtos resultantes da reação de esterificação foram analisados quanto ao percentual de conversão em éster etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (Flame Ionization Detection), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10°C/min. O gás de arraste empregado foi o H₂ de alta pureza. Os resultados foram obtidos em triplicata.

O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 µL da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. O cromatógrafo pertence ao LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCEG.

3.6 Avaliação dos tempos reacionais de esterificação para cada amostra sulfatada (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA)

Através das variações dos tempos reacionais das reações de esterificação, foi avaliado o comportamento dos teores de ésteres para cada tempo reacional, assim

como a influência das fases sobre o desempenho catalítico de cada amostra sulfatada.

3.7 Reuso dos Catalisadores com Maior Desempenho Catalítico

Dentre os catalisadores com maiores conversões em teores de ésteres, destacou-se o SZSY-IMA, o qual foi submetido a novas reações de esterificação com a finalidade de analisar sua atividade catalítica após o reaproveitamento deste catalisador (Reuso). Após o término da reação de esterificação, a mistura contendo 2,4 g de catalisador foi transferida do reator para um tubo de centrífuga cônico graduado e procedeu-se com uma centrifugação de 25 minutos a 9000 RPMs para separar o catalisador da solução contendo o éster. Em seguida retirou-se com uma pipeta plástica de 3 mL toda a solução do tubo, permanecendo o catalisador no fundo deste recipiente. O catalisador remanescente foi conduzido para um funil de separação, onde foi lavado por 8 vezes com água destilada, centrifugado uma segunda vez por 8 minutos e conduzido a uma estufa (após a retirada da água remanescente da centrifugação com pipeta de 3 mL) operando em temperatura de 110 °C, por 24 horas. Após 6 ciclos de todo o processo mencionado, foram recolhidos e misturados em média 2,0 g de catalisador em cada reação individual, de forma que se conseguiu uma quantidade de pó suficiente para o andamento das reações de reutilização, ou seja, o reuso do catalisador e o reuso do próprio reuso possibilitou 12 g do produto. O percentual de perda acumulado em todos os ciclos ficou em torno de 16,7 % (2,4 g) durante as lavagens para a separação do catalisador da solução contendo o biodiesel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Temperatura em Função do Tempo de Reação

Na Figura 16 encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção das amostras de zircônias sintetizadas. As reações de combustão foram feitas em triplicata e designadas por R1, R2 e R3, de modo a se obter o comportamento da temperatura em função do tempo reacional com maior precisão e a partir desse comportamento se determinar os valores de temperatura máxima de combustão (T_{max}), tempo de chama de combustão (tch) e tempo reacional (tr). O produto de três reações de combustão foram misturados, resultando assim no produto final das ZrO_2 obtidas em um dia de produção, designados por ZS.

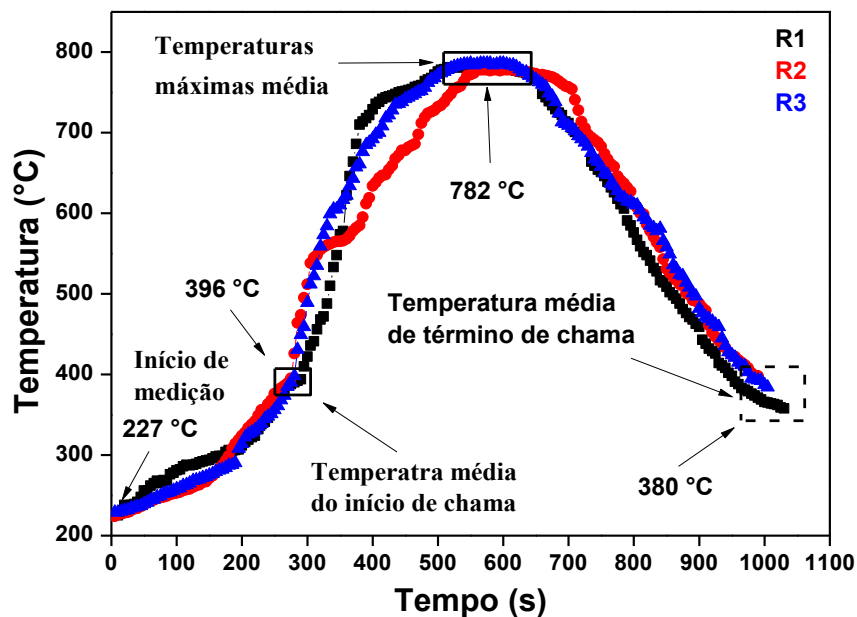


Figura 16 - Temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da amostra ZC em triplicata.

Verifica-se para a reação R1 que nos primeiros segundos ocorreu uma oscilação crescente na temperatura até os 290 s, atingido valor de temperatura de 396 °C. A partir deste tempo, observa-se uma subida brusca da temperatura atingindo o valor máximo de 782 °C em aproximadamente 600 s de reação, permanecendo 75 s em temperatura máxima. Seguidamente a temperatura cai até cessar a chama em 1030 s ($T = 380$ °C). Então, calculando-se pelo gráfico o tempo

total de reação de 740 s (equivalente a 12,33 min), considerando-se o momento que inicia a chama em 290 s e o momento em que ela cessa em 1030 s (17,17 min).

Para a reação R2, observa-se também uma oscilação crescente na temperatura até 275 s de reação, onde foi marcada uma temperatura de 395 °C. Logo após ocorreu uma subida brusca na temperatura, atingindo o valor máximo de 778 °C em 594 s (9,9 min) de reação, mantendo-se praticamente constante por aproximadamente 65 s. Em seguida houve uma queda da temperatura até cessar a chama em 990 s ($T = 398$ °C). Então, com os dados relatados, obteve-se uma chama de 715 s (aproximadamente 11,92 min) em uma reação que durou 990 s (16,5 min).

Na reação R3, observou-se que a temperatura seguiu praticamente o mesmo comportamento inicial das demais reações, em que ocorreu um crescimento oscilante até 280 s ($T = 398$ °C), seguida por uma subida brusca da temperatura até atingir o pico máximo de 786 °C em um intervalo de 578 s (9,6 min), onde permaneceu por 55 s nessa mesma temperatura. Em seguida houve uma queda da temperatura até cessar a chama em 1005 s ($T = 384$ °C). O tempo de chama foi de 725 s (aproximadamente 12,08 min) em uma reação que durou 1005 s (16,75 min).

Portanto, os resultados obtidos com as aferições do tempo e da temperatura durante as sínteses, comprovam a eficiência do processo da reação de combustão para obtenção de ZrO_2 , de forma rápida, simples e em temperaturas inferiores a 790 °C. A Figura 17 ilustra algumas fotos da síntese de reação de combustão. Pode-se observar uma variação na tonalidade da cor da chama, em que esta variou de um amarelo alaranjado escuro, (Figura 17a), até um amarelo mais esbranquiçado, quando a chama se tornou mais intensa, conforme pode ser observado na Figura 17c. Essa variação na tonalidade da chama é baseada no efeito de que quando uma quantidade de energia em forma de calor é fornecida a um determinado elemento químico, parte dos elétrons presentes na última camada de valência de um átomo acaba retendo esta energia, passando assim para outra camada mais externa em um estado mais excitado. O retorno desses elétrons para camada de origem acaba liberando uma radiação em forma de energia, liberando um clarão nas chamas de combustão.

Quando os elétrons liberam a energia recebida, isto origina um comprimento de onda na faixa do espectro de cores magnéticas e que é visível ao olho nu. Tomando como base esses espectros de cores, verifica-se que a energia varia inversamente

proporcional ao comprimento de onda, de modo que no intervalo de 577 a 597 nm tem-se uma cor amarela, e no intervalo de 597 a 622 nm se observa uma cor alaranjada (Hamblin e Huang, 2013). Segundo Stanffer, Dolan e Newman (2007), quando estudaram a análise de resíduos do fogo, reportaram que a cor laranja, mais escura, da chama está relacionada à queima de partículas de carbono, resultante de uma combustão incompleta. Já a cor laranja brilhante, ocorre quando a quantidade de oxigênio é ligeiramente reduzida no processo de combustão, acarretando assim uma redução de fuligem quase inexistente.

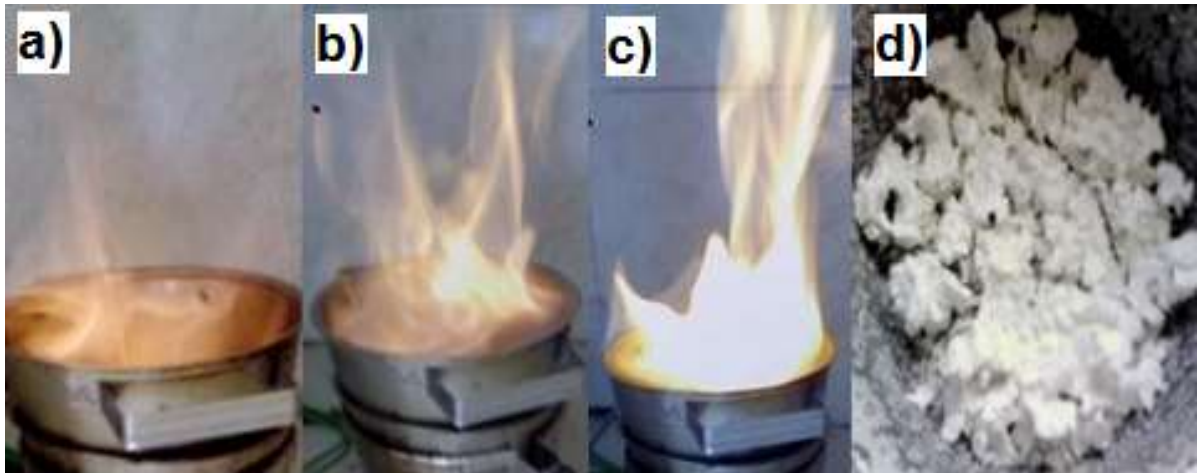


Figura 17 - Fotografias: (a, b, c) coloração e intensidade da chama experimental de combustão na reação R1 para se obter a amostra ZS e (d) produto final obtido.

Na Tabela 6, encontram-se as características observadas durante as reações em triplicata da síntese de combustão, tais como, a cor da chama, o tempo da chama (tch), a temperatura máxima da chama (Tmax), o tempo total da reação (tr), presença de gás, aspecto e cor do produto produzido. Os valores reportam a média dos parâmetros obtidos nas três reações.

Tabela 6 - Cor, tempo e temperatura de reação e aspecto da amostra ZS.

Caraterísticas observadas durante a reação de combustão	
Cor da chama	Amarela
tch	727 s ou 12,12 min
Tmax	782 °C
tr	1008 s ou 16,80 min
Gás	Visivelmente quase inexistente
Aspecto do produto	Flocos
Cor do gás	Branco

4.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de ZrO_2 sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IFM, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA). Pode-se observar que as amostras da Figura 18a revelaram a formação da fase majoritária monoclinica (ficha JCPDF 65-2357) com traços da fase tetragonal (ficha JCPDF 79-1769), com tamanho de cristalito 25,35 nm e cristalinidade 77,6 % para a amostra ZS. A amostra ZYS evidenciou a fase tetragonal como majoritária e a fase monoclinica como secundária, com tamanho de cristalito 17,79 nm e cristalinidade 76,6 %. A amostra ZC apresentou apenas a presença da fase monoclinica em sua estrutura, com tamanho de cristalito 46,96 nm e cristalinidade 85 %. Com a sulfatação da amostra ZS para escolher o melhor método de impregnação do íon sulfato na superfície da zircônia, a Figura 18b reportou as mesmas fases da zircônia sintetizada, variando apenas a intensidade de alguns picos de forma pouco perceptível. A amostra ZS-IFM expôs tamanho de cristalito 24,92 nm e cristalinidade 76,20 %, a amostra ZS-IMA obteve tamanho de cristalito 25,56 nm e cristalinidade 77,30 %.

Com a escolha do melhor método de impregnação do íon sulfato sobre a superfície da zircônia ZS, ao qual proporcionou obter um catalisador com característica superácida mais promissora (amostra ZS-IMA), conforme Tabela 6, o próximo passo foi reproduzir o mesmo processo de impregnação com as amostras ZSY e ZC para efeitos comparativos.

A Figura 18d evidencia a fase majoritária tetragonal com traços da fase monoclinica, com tamanho de cristalito 20,63 nm e cristalinidade 76,5 % para a amostra ZSY-IMA. Por fim, a amostra ZC-IMA da Figura 18f, apresentou apenas a fase monoclinica, com tamanho de cristalito de 47,48 nm e cristalinidade de 85,2 %. Em todas as amostras representadas nas Figuras 18 (c, d e f), observam-se características semelhantes de fases, antes e pós sulfatação, considerando cada figura individual. Quando correlacionou-se todas as Figuras 18 (c, d e f) entre si, evidencia-se três zircônias estruturalmente diferenciadas, sendo assim um diferencial entre os métodos de obtenção de zircônia, onde se analisa na maioria das vezes apenas um tipo de fase de preferência.

A baixa variação nos tamanhos de cristalitos, se comparados com a amostra sintetizada de ZrO_2 (após os métodos de sulfatação mencionados) pode está

relacionado com a substituição do íon SO_3 na estrutura da zircônia, ao qual pode ter impedido que ocorresse variações significativas no tamanho dos cristalitos e consequentemente a cristalinidade. A presença da fase majoritária tetragonal nas amostras ZSY e ZSY-IMA está relacionado à presença do elemento ítrio (na dopagem) durante a sintetização deste tipo de zircônia. Ressaltando que a cristalinidade e o tamanho médio de cristalito foram calculados a partir dos difratogramas de raios X da Figura 18 (a, b, c, d e f) para família de planos $\{111\}$.

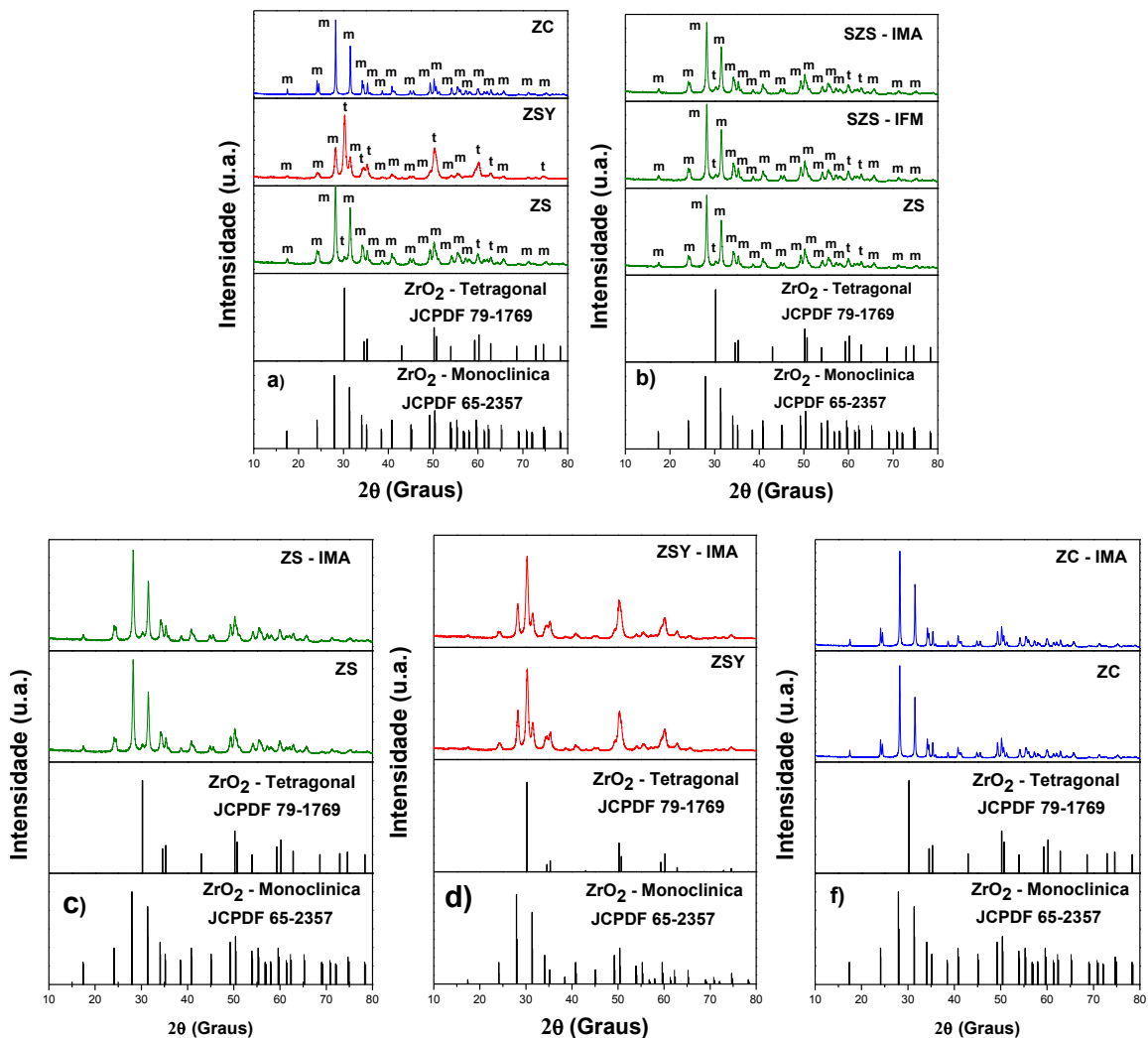


Figura 18 - DRX das amostras de ZrO_2 : (a) ZS, ZSY e ZC, (b) ZS, ZS-IFM e ZS-IMA, (c) ZS e ZS-IMA, (d) ZSY e ZSY-IMA e (f) ZC e ZC-IMA.

4.3 Potencial hidrogeniônico (pH) e potencial zeta

O pH e o potencial zeta das soluções contendo amostras de zircônias sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IFM, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) estão apresentados na Tabela 7. Para as amostras sintetizadas, contendo

apenas água deionizada de pH = 7,00, observa-se um pH de 5,3 para a solução que apresenta a amostra ZS e de 5,2 para a solução com a mostra ZSY. Na solução à qual contém a amostra comercial (ZC), o pH obtido nas mesmas condições de análise das soluções anterior foi de 5,3. Com a impregnação do íon sulfato SO_3 na superfície das ZrO_2 sintetizadas e comercial, os novos valores apresentaram uma diminuição acentuada nos seus valores, apresentando pH de 3,6 para a solução contendo ZS-IFM, pH de 2,4 para solução com ZS-IMA, pH de 2,2 para solução que inclui ZSY-IMA e por fim pH de 2,3 para a solução que compõe-se da amostra ZC-IMA.

Segundo Pereira *et al.* (2015), quando sintetizou e caracterizou zircônia sulfatada, observaram que a super acidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos a poderosos sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desse catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutor exercido pelo ânion sulfato em relação ao íon metálico de transição que fica deficiente de elétrons. Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de água na estrutura do material.

Arata e Hino (1990), propuseram que a formação dos sítios ácidos de Lewis é devida ao elevado caráter covalente do sulfato adsorvido, que torna o íon metálico ávido por elétrons. A formação dos sítios ácidos de Brønsted é resultado das hidroxilas (OH^-) originadas da interação da água com moléculas de sulfato, o qual também foi reportado por Patil *et al.* (2011). Logo, ácido é toda substância que em água ou álcool produz como cátion somente H^+ , sendo que os catalisadores de zircônia possuem sítios ácidos de Brønsted, ou seja, possuem a capacidade de liberar íons H^+ em solução, o que está correlacionado ao pH das soluções das amostras.

De acordo com estes resultados obtidos, o método de sulfatação que mais favoreceu a impregnação do íon sulfato na superfície das zircônias foi à impregnação realizada através do moinho atritor, o que foi selecionado pelos resultados mais promissores de sulfatação, descartando assim o menos eficiente, ou seja, o método de impregnação física manual (em cor cinza na Tabela 7).

Os resultados de potencial zeta se mantiveram na faixa entre +4 e -6 mV, indicando condições de suspensões de baixa estabilidade, estando dentro da faixa de instabilidade que é -30 mV e + 30 mV, o que foi benéfico na separação do catalisador, já que devido à instabilidade das partículas, as mesmas se

sedimentaram com facilidade durante o processo de centrifugação, tendo assim um comportamento heterogêneo durante a separação do pó e o biodiesel, pós-reação de esterificação. Outro fato promissor da instabilidade foi durante a impregnação do íon sulfato na superfície da zircônia, dado que as partículas tiveram facilidade de estarem em contato pelo movimento do moinho atritor, favorecendo assim na fixação do íon sulfato.

Tabela 7 - Determinação dos potenciais hidrogeniônicos (pHs) e potenciais zetas das soluções contendo mostras de ZrO_2 sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IFM, ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).

Amostras	pH	Potencial zeta (mV)
ZS	5,3	+2,5
ZS-IFM	3,6	- 6,0
ZS-IMA	2,4	- 6,0
ZSY	5,2	+ 2,7
ZSY-IMA	2,2	+ 4,0
ZC	5,3	- 0,8
SZC-IMA	2,3	- 0,2

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 19 apresenta as micrografias para as amostras das ZrO_2 sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA). Para todas as amostras verificou-se uma morfologia homogênea, constituída de partículas nanométricas (calculadas usando o software ImageJ) de formato aproximadamente esférico. Mediante a Figura 19a, verifica-se que a amostra ZS apresentou uma morfologia constituída de aglomerados variando entre 26,61 e 66,00 nm, com tamanho médio de 46,11 nm. Na amostra ZSY, Figura 19b, observa-se uma morfologia formada por aglomerados de tamanhos variando entre 27,89 e 56,97 nm, com tamanho médio de 45,34 nm. Por fim a amostra ZC, dentre as amostras não sulfatadas (Figura 19c), ao qual a morfologia é formada por aglomerados de tamanhos variando entre 33,11 e 73,78 nm com tamanho médio de 48,25 nm. Dentre as amostras não sulfatadas (ZS, ZC e ZSY), a amostra ZSY foi a que apresentou menor tamanho médio de aglomerados de partículas, sendo 1,68 % menor que a amostra ZS e 6,03 % menor que a amostra ZC.

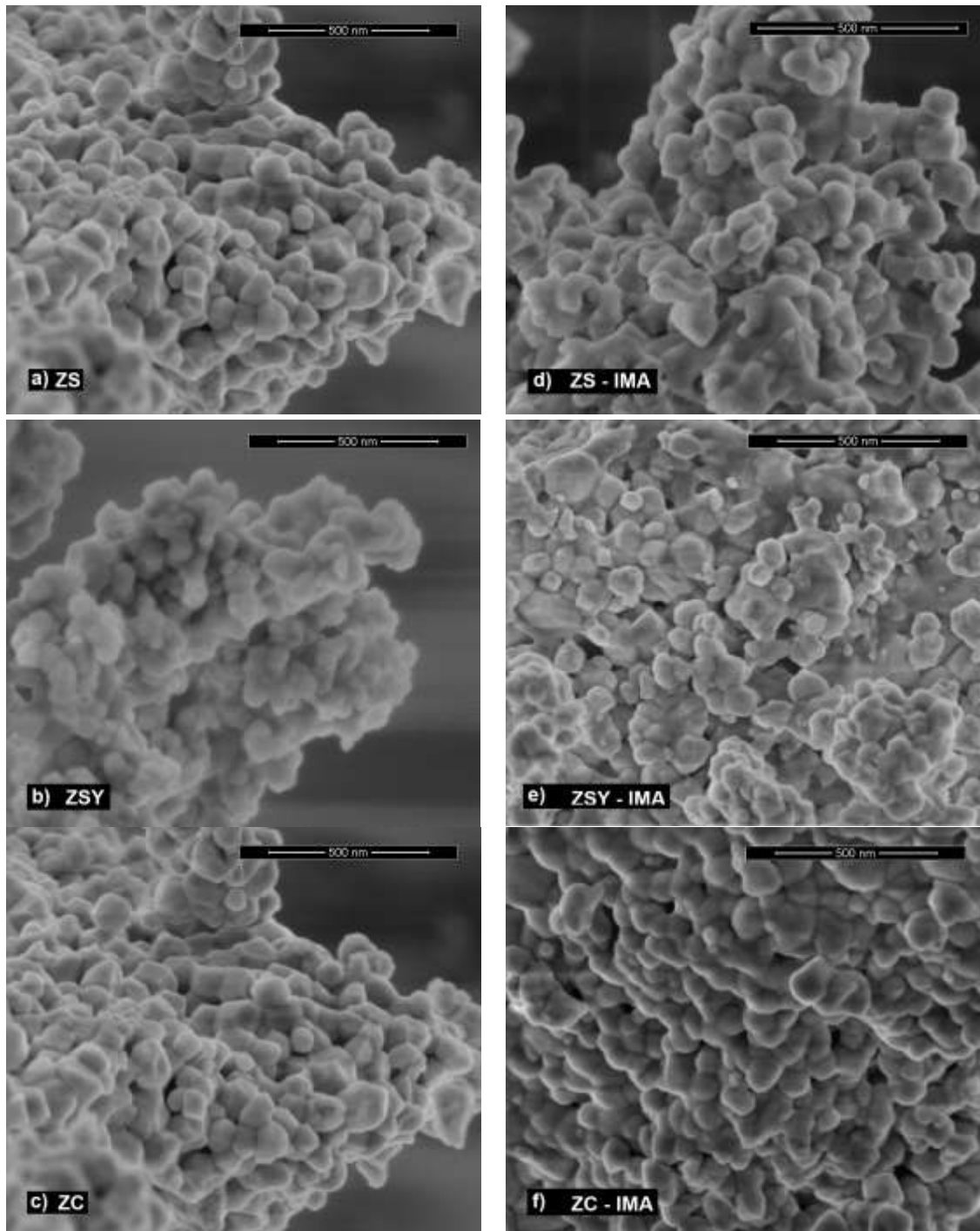


Figura 19 - Micrografias para as amostras de ZrO_2 : Sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).

Para as amostras sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA), representadas nas Figuras 19d, 19e e 19f, respectivamente, observa-se uma morfologia com partículas esféricas, semelhantemente a das amostras de ZrO_2 não sulfatadas, porém com partículas visivelmente mais compactadas, o que pode estar relacionado ao íon sulfato que adsorve sobre as superfícies das partículas, o que pode ter contribuído

para um aumento gradativo no tamanho das partículas, e conseqüentemente, diminuindo o diâmetro dos poros existentes entre as mesmas.

Na Figura 19d, observa-se a amostra ZS-IMA, em que se verifica uma morfologia constituída de aglomerados de partículas com tamanho variando entre 36,09 nm e 75,26 nm e tamanho médio de 50,07 nm. Para a amostra ZSY-IMA (Figura 19e), observa-se uma morfologia com aglomerados de partículas variando entre 30,72 e 73,41 nm e tamanho médio de 52,49 nm. E finalmente a amostra ZC-IMA (Figura 19f) com morfologia constituída de aglomerados de partículas com tamanho variando entre 33,51 e 76,65 nm e tamanho médio de 56,62 nm. Correlacionando as amostras sulfatadas entre si, conclui-se que a amostra ZC-IMA foi a que apresentou maior tamanho médio de aglomerados de partículas, 7,29 % maior que a amostra ZSY-IMA e 11,57 % maior que a amostra ZS-IMA. Com relação às amostras, com e sem sulfatação, o crescimento médio ficou em torno de 12,23 %.

4.5 Distribuição Granulométrica (DG)

Os histogramas e as curvas de distribuições granulométricas das amostras sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) estão apresentados na Figura 20, em que a faixa de distribuição se estendeu de 5 nm até aproximadamente 600 nm.

Nessa faixa de distribuição observou-se que ocorreu uma variação no diâmetro do tamanho das partículas, quando tomado como referência as amostras antes e após sulfatação com o íon sulfato. As amostras apresentam aglomerados de partículas com distribuição larga, monomodal e assimétrica, sendo que as amostras sulfatadas apresentaram aglomerados de partículas com distribuição mais estreita, quando se correlaciona o volume versus o tamanho de aglomerados no gráfico. As intensidades dos picos também foram notoriamente mais elevadas em todas as amostras sulfatadas, quando comparados as amostras sem a presença do íon sulfato.

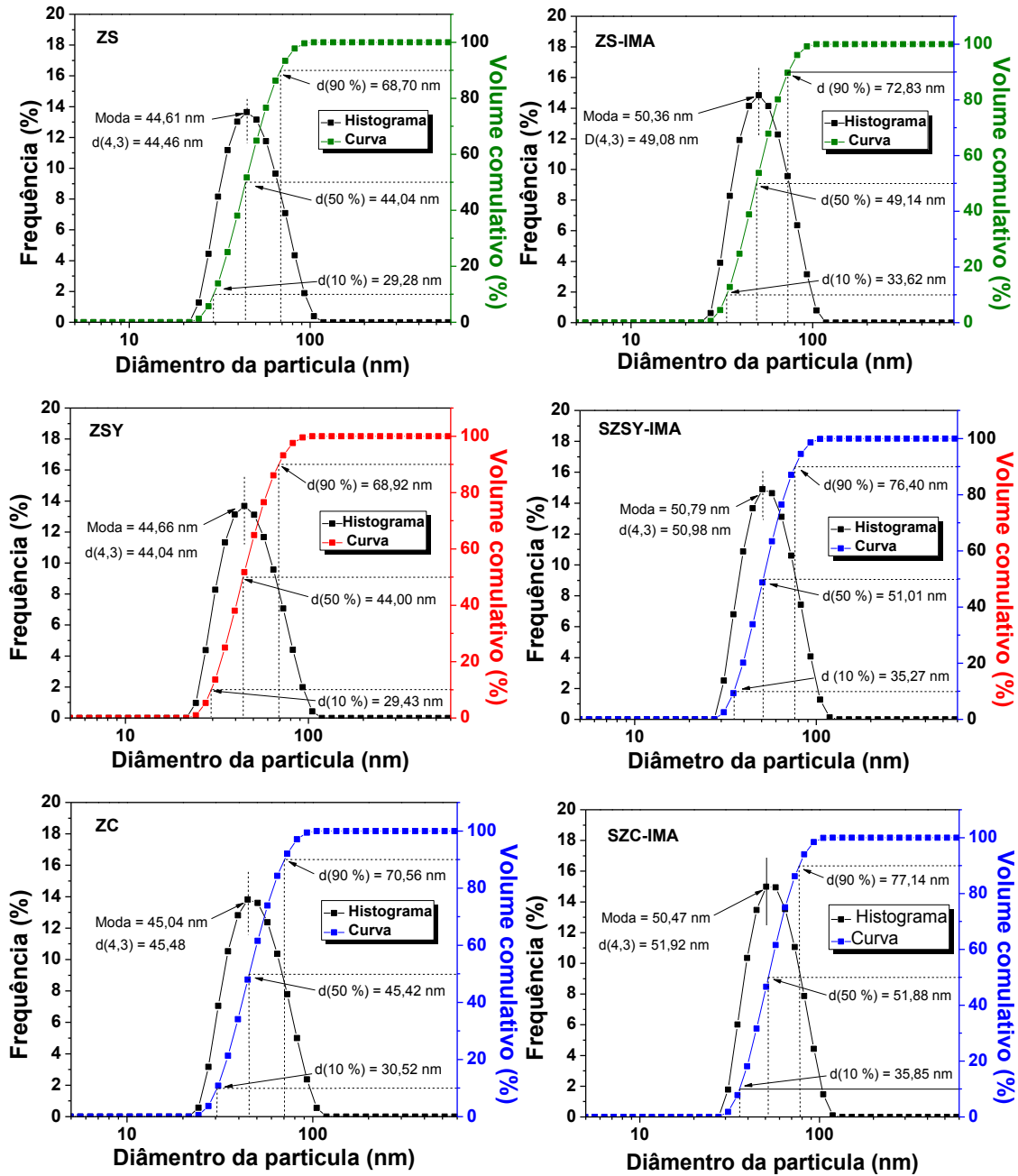


Figura 20 - Histograma e curva de distribuição granulométrica para as amostras sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).

A Tabela 8 reporta os valores centrais dos gráficos da Figura 20, a exemplo da média da distribuição do tamanho de partículas pelo seu volume $d(4,3)$, a mediana $d(50\%)$, a moda para distribuições simétricas e o span (descrição da largura da distribuição granulométrica). De acordo com os resultados, foi obtido êxito na seleção do dispersante, pois todos os valores centrais da média $d(4,3)$, mediana $d(50\%)$ e moda, foram muito próximos, evidenciando uma assimetria de pequena intensidade, o que não comprometeu o resultado das análises. O span revelou que as análises granulométricas das amostras sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA)

apresentaram larguras basais inferiores a das amostras sem sulfatação (ZS, ZSY e ZC), conforme constatação na Figura 20. Ressaltando que o span é independente do tamanho médio das partículas. Ainda de acordo com esta mesma Tabela, observa-se que ocorreu um crescimento médio no tamanho das partículas de 12,19 %, após a sulfatação das amostras, sendo um aumento de 10,38 % para a amostra ZS-IMA, 13,74 % para a amostra ZSY-IMA e 12,45 % para a amostra ZC-IMA. Estes resultados obtidos tiveram comportamento próximos aos obtidos pela Figura 19.

Tabela 8 - Amostras de zircônias sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC), sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA), valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 %, d(4,3), mediana, moda e span.

Amostras analisadas	d(10 %) nm	d (50 %) nm	d (90 %) nm	d(4,3) nm	Moda nm	Span
ZS	29,28	44,04	68,70	44,48	44,61	0,90
ZS-IMA	33,62	49,14	72,83	49,08	50,36	0,80
ZSY	29,43	44,00	68,92	45,04	45,66	0,90
ZSY-IMA	35,27	51,01	76,40	50,98	50,79	0,81
ZC	30,52	45,42	70,56	45,48	45,04	0,88
ZC-IMA	35,85	51,88	77,14	51,92	50,47	0,80

4.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A Tabela 9 apresenta os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) para as amostras de ZrO_2 como sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA). Pode-se observar que a maior área superficial específica foi obtida para a ZrO_2 sintetizada com ítria por reação de combustão (ZSY), sendo 8,12 % maior que a área superficial da amostra ZS e 11,62 % para amostra ZC. Com o processo de impregnação do íon sulfato na superfície das amostras, essa diferença de tamanho da área superficial manteve-se crescente, equivalendo 13,42 % maior que a amostra ZS-IMA, 16,40 % maior que a amostra ZSY-IMA e por fim 25,08 % maior que a amostra ZC-IMA. Assim como na Tabela 7, constatou-se um crescimento médio no tamanho das partículas de 12,46 %, pós sulfatação, equivalendo a 5,77 % para a amostra ZS-IMA, 16,38 % para a amostra ZSY-IMA e 15,24 % para a amostra ZC-IMA. Os resultados estão em concordância com as Figuras 19 e 20.

Tabela 9 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) das amostras de ZrO_2 , sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).

Amostras	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_{BET}^* (nm)	V_{P} (cm^3/g)	D_{P} (nm)	T_{c}^{**} (nm)	$D_{\text{BET}}/T_{\text{c}}^{**}$
ZS	22,30	47,99	0,062	1,67	25,35	1,89
ZS-IMA	21,01	50,93	0,013	1,48	25,56	1,99
ZSY	24,27	44,11	0,080	1,57	17,79	2,49
ZSY-IMA	20,29	52,75	0,063	1,47	20,63	2,56
ZC	21,45	49,90	0,062	1,68	46,96	1,06
ZC-IMA	18,18	58,87	0,007	1,44	47,48	1,24

* D_{BET} calculados a partir dos dados da área superficial, ** T_{c} = Tamanho de cristalito.

A diferença no tamanho das partículas, antes e pós sulfatação, podem estar relacionadas aos métodos de obtenção para cada zircônia e suas fases presentes, pois enquanto duas amostras ZS (monoclínica e tetragonal) e ZSY (tetragonal e monoclínica) foram produzidas pelo método de combustão, a outra ZC foi fornecida pela empresa Saint-Gobain ZirPro que utiliza três métodos de obtenções diferenciados a exemplo de fusão e redução de silicato de zircônio (areia de zircão), processo original baseado na fusão de areia de zircônio e tratamentos químicos e por fim processos químicos de oxiclureto de zircônio. Outro fator que influenciou o tamanho da partícula foi o processo de sulfatação acrescido de calcinação, visto que a temperatura promoveu ao crescimento dos cristais, associado com o íon sulfato adsorvido na superfície das partículas. Isto reduz a área de superfície e aumenta o tamanho da partícula, conseqüentemente diminui o tamanho e o volume dos poros.

Com relação aos resultados de tamanho de partícula/tamanho de cristalito ($D_{\text{BET}}/T_{\text{c}}$), observou-se um pequeno aumento referentes às ZrO_2 sulfatadas, indicando desta forma que as amostras sulfatadas são mais policristalinas, ou seja, com a presença de mais cristais por partículas, e se encontram mais aglomeradas. Revelando assim, que a amostras sem sulfatação apresentam partículas mais finas do que as amostras sulfatadas e menos aglomeradas.

Observa-se também mediante os resultados da Tabela 9 que os diâmetros de poros das amostras apresentaram característica de um material com microporosidade, isto é, o diâmetro das amostras menor que 2 nm. De acordo com estudos reportados na literatura, os poros são classificados de acordo com os seguintes tamanhos: microporos quando o diâmetro for menor que 2 nm, mesoporos

quando o diâmetro estiver classificado entre 2 e 50 nm e macroporos quando o diâmetro for maior que 50 nm (KOEKKOEL *et al*, 2012; ROUQUERL *et al*, 1999).

4.7 Espectroscopia da Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 21 apresenta o espectro vibracional de infravermelho da ZrO_2 sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZS) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA). Verificando-se uma banda de adsorção localizada entre de 3430 e 1630 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de O-H da molécula de água adsorvida, conforme constatação nas Figuras 21 (a e b) para as amostras SZ, ZSY, ZSY-IMA e ZS-IMA. Esta mesma banda de adsorção foram repostadas por Silva *et al.*, (2017), na ocasião em que avaliaram a preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão, Silva *et al.* (2014) estudando a influência da calcinação sobre a estrutura e morfologia da zircônia sintetizada por reação de combustão e por Kumar, Bhunia e Ojha. (2015), quando abordaram o efeito da temperatura de calcinação na transformação de fase, propriedades estruturais e ópticas de sol-gel derivados da ZrO_2 nanoestrutural.

As bandas em torno de 1452 cm^{-1} e entre 1300 e 1000 cm^{-1} são atribuídas às vibracionais de alongamento da cadeia de hidrocarboneto CH e vibracionais de alongamento de C=O. Com o processo de sulfatação, observa-se na Figura 21 (a) que os picos existentes nas faixas entre 1300 e 990 cm^{-1} são características das bandas de estiramentos vibracionais do SO_3 das zircônias sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA). As bandas localizadas em torno de 800 e 500 cm^{-1} (em todas as amostras) correspondem ao Zr-O₂-Zr e assimetria Zr-O modos de estiramento, o que confirma a formação de fases de ZrO_2 . Todas estas bandas foram reportadas por Ejtemaei *et al.* (2014), Shah *et al.* (2014), Davies, Bonini e Gonzo. (2015) quando obtiveram SO_4^{2-}/ZrO_2 pelos métodos de síntese de combustão, sol-gel de policrilamida, sol-gel, sulfatação seguida de calcinação e hidrólise controlada ou neutralização, respectivamente.

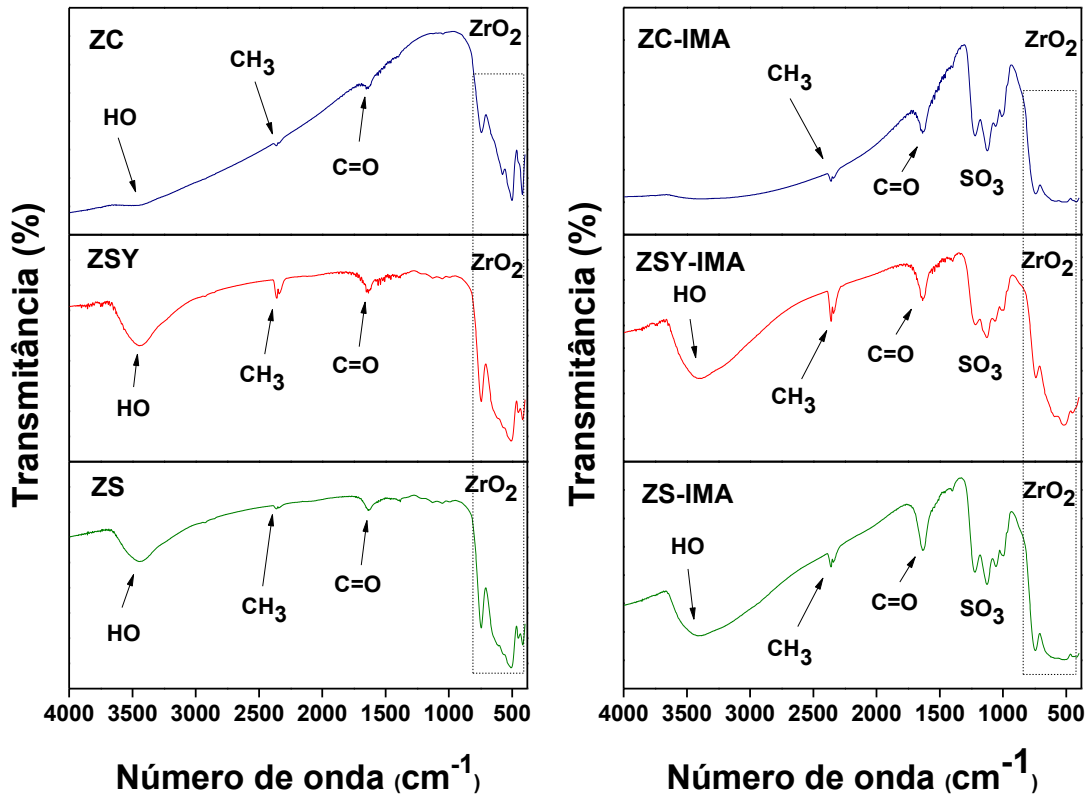


Figura 21 - FTIR das amostras de ZrO_2 : (a) ZS, ZSY e ZC e (b) ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA.

4.8 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 10 apresenta os percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO_2 como sintetizada (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) com íon sulfato na superfície das zircônias.

Tabela 10 - Valores dos percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO_2 : sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA).

Amostra	m ZrO_2 (%)	t ZrO_2 (%)	SO_3 (%)	SiO_2 (%)	Y_2O_3 (%)	HFO_2 (%)
ZS	63,48	35,38	-	0,52		0,62
ZSY	31,79	60,90	-	5,46	1,19	0,66
ZC	93,79	-	-	5,55		0,66
ZS-IMA	60,73	32,19	6,04	0,51		0,53
SY-IMA	30,84	57,86	6,40	3,16	1,18	0,56
ZC-IMA	90,10	-	5,96	3,26		0,68

Monoclínica (m) e Tetragonal (t)

Os resultados mostram valores diferenciados conforme a sulfatação e as combinações de fases das ZrO_2 monoclínica e tetragonal que ocorreram em quase

todas as amostras, mas pode-se observar uma redução da fase monoclinica e tetragonal conforme aplicação do método de impregnação do sulfato, o que pode ser justificado por um adensamento médio de cerca de 6,13 % do SO_3 sobre a superfície das partículas, sendo 6,04% para a amostra ZS-IMA, 6,40 % para a amostra ZSY-IMA e por fim 5,96 % deste mesmo íon para a amostra ZC-IMA. A presença do SO_3 nas amostras (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) foi devido ao adensamento com 30 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nas zircônias, visando aumentar a acidez, o que está em concordância com a Tabela 6. Os demais óxidos SiO_2 e HfO_2 podem ser provenientes do próprio processo de obtenção de cada ZrO_2 .

4.9 Teste Catalítico

Os testes catalíticos de bancada foram executados por meio do processo de esterificação do óleo de algodão via rota etílica para as amostras de ZrO_2 sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico, antes e pós sulfatação. A Figura 22 ilustra os resultados alcançados mediante a utilização das amostras estudadas como catalisadores na reação de esterificação com o óleo de algodão, a reação está com um tempo reacional de 3 horas e a uma temperatura de 180 °C. De acordo com a figura relacionada, pode-se observar que o teste em branco, sem a presença de catalisador, apresentou um teor de conversão em torno de 18 % de ésteres, o que está relacionado à reação do ácido carboxílico (contendo ácido oleico) com o álcool etílico durante a reação de esterificação, que mesmo sem a presença de um catalisador acarretou na conversão do ácido oleico em éster etílico, o que está em pleno acordo com a Figura 7 da reação de esterificação.

Por meio da Figura 22, evidencia-se que as amostras de ZrO_2 sintetizadas (ZS e ZSY) e comercial (ZC) que possuem um pH médio em torno de 5,27, reportados pela Tabela 8, sendo correlacionados da seguinte forma, pH de 5,3 para as amostras ZS e ZC, assim como um pH de 5,2 para a amostra ZSY. Com estes valores de pHs, as amostras sem sulfatação apresentaram níveis de conversões em ésteres etílicos muito próximos, concernindo a 27,57 % para a amostra ZS, 28,31 % para amostra ZC e 32,15 % para a amostra ZSY, abrangendo uma média na conversão de ésteres em torno de 29,34 %, quando comparados com o valor de conversão obtido para o teste em branco. Após impregnação do íon sulfato sobre a

superfície das zircônias, através da utilização do moinho atritor, verificou-se um aumento expressivo nas conversões de ésteres etílicos para as amostras sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA), às quais apresentaram elevada acidez em acordo com a Tabela 6, que reporta pH de 2,4 para a amostra ZS-IMA, pH de 2,3 para a amostra ZC-IMA e finalmente pH de 2,2 para a amostra ZSY-IMA, sendo considerada a amostra com maior teor de acidez dentre as demais. Os catalisadores sulfatados com estes valores de pHs, proporcionaram teores de conversões em ésteres etílicos de 95,61 % para a amostra ZC-IMA, 96,64 % para a amostra ZS-IMA e por fim 99,60 % para a amostra ZSY-IMA. É ressaltado que as amostras (ZS-IMA e ZSY-IMA) superaram o teor mínimo de ésteres (96,5 %), exigidos pela Agência Nacional de Petróleo – ANP e pela agência Europeia - norma EN 1403 (Rabelo *et al.*, 2015). As duas amostras sintetizadas e sulfatadas (ZS-IMA e ZSY-IMA) apresentaram percentuais de conversões superiores ao mínimo de conversão exigido pelas duas agências referenciadas, ou seja, conversões de 0,14 % e 3,11 % superiores a meta especificada. Os índices de ésteres acima do estipulado pelas agências referenciadas foram considerados formidáveis para o andamento conclusivo da pesquisa.

Por intermédio da Figura 22, constata-se um baixo desvio padrão para todas as amostras analisadas em cromatografia, designando uma média bastante aceitável, o que atesta êxito ao longo de todo processo.

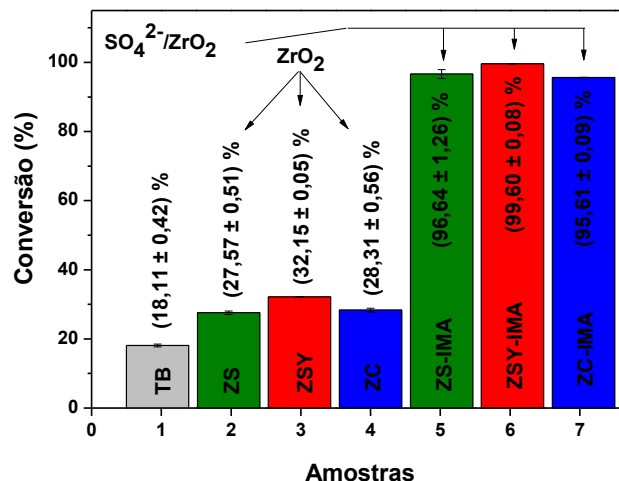


Figura 22 - Resultados dos testes catalíticos em triplicata do éster etílico alcançados com o uso das amostras de ZrO_2 sintetizadas (ZS, ZSY), comercial (ZC) e sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) como catalisadores.

A única amostra que apresentou um desvio padrão um pouco mais elevado (ZS-IMA), dentre os demais, não apresentou espalhamento significativo nos seus valores em triplicata, acarretando assim, um desvio máximo de apenas 1,26 %.

Com a variação dos tempos reacionais e do tipo de catalisador empregado durante o processo de reação de esterificação, evidenciou-se pela Figura 23, que ocorreu variações significativas nos percentuais dos teores de ésteres. As reações de esterificações que utilizaram o catalisador ZS-IMA, variando os tempos em 1, 2, 3 e 4 horas, proporcionaram conversões em teores de ésteres que variaram entre 80,36 a 99,25 %, um acréscimo de 19,03 % conforme variação do tempo reacional entre 1 e 4 horas. Com relação às reações de esterificações, utilizando ZYS-IMA como catalisador, e seguindo a mesma variação dos tempos reacionais da amostra ZSI-IMA. Constatou-se um aumento na obtenção dos teores de ésteres, com uma estabilidade bem mais acentuada, onde os novos valores apresentaram variações entre 96,83 e 99,42 %, acréscimo de 2,61. Por fim, as reações de esterificações utilizando o catalisador ZC-IMA e seguindo os mesmos procedimentos das amostras anteriores, as variações nos teores de ésteres ficaram entre 86,38 e 98,38 %, acréscimo de 12,03 %.

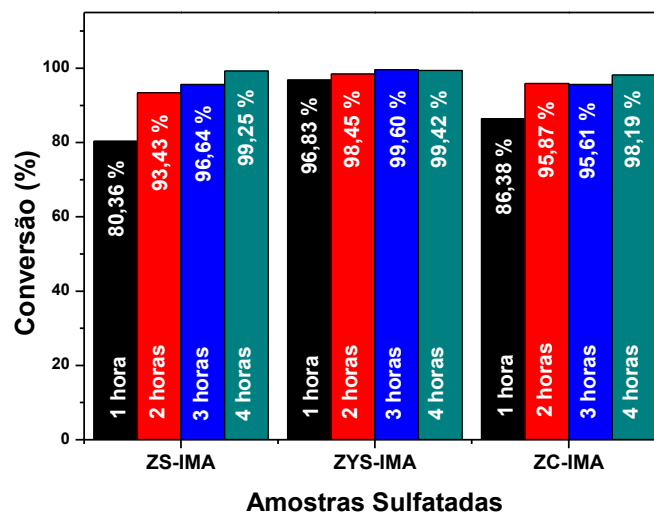


Figura 23 - Resultados dos testes catalíticos dos teores de ésteres alcançados com o uso dos catalisadores sulfatados (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) nas reações de esterificações com variações dos tempos reacionais.

Confrontando os resultados entre si, identificou-se uma maior estabilidade de resultados nos teores de ésteres para a amostra ZYS-IMA, o que pode estar relacionado ao tipo de estrutura da mesma, conforme mencionado nos DRXs da Figura 18, que reporta a fase tetragonal como majoritária e a fase monoclinica como

secundária. Segundo Sandeep *et al.* (2017), quando prepararam catalisadores de zircônia sulfatadas, mencionaram que o íon sulfato tem forte influência na modificação da fase da zircônia, contribuindo assim para o favorecimento desta fase. De acordo com Silva *et al.* (2017), quando preparou catalisadores sulfatados para aplicação na esterificação do óleo de algodão, observaram que esse tipo de fase acaba contribuindo favoravelmente na obtenção dos teores de ésteres.

Mesmo o catalisador ZYS-IMA ter contribuído de forma significativa para uma estabilidade nos teores de ésteres, apresentando os melhores resultados, a amostra ZS-IMA também se mostrou bastante favorável para os tempos reacionais de 3 e 4 horas, tornando-se mais favorável que a amostra comercial sulfatada (ZC-IMA), superando-a em 1,06 % para cada tempo reacional.

A Figura 24 apresenta os resultados do potencial hidrogeniônico (pH) para os ésteres etílicos, obtidos pelo método de reação de esterificação em 3 horas de reações (conforme Figura 22), e usando amostras sulfatadas (ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA) como catalisadores, as quais foram comparadas com as especificações da ANP (NBR 10891) para o combustível etanol.

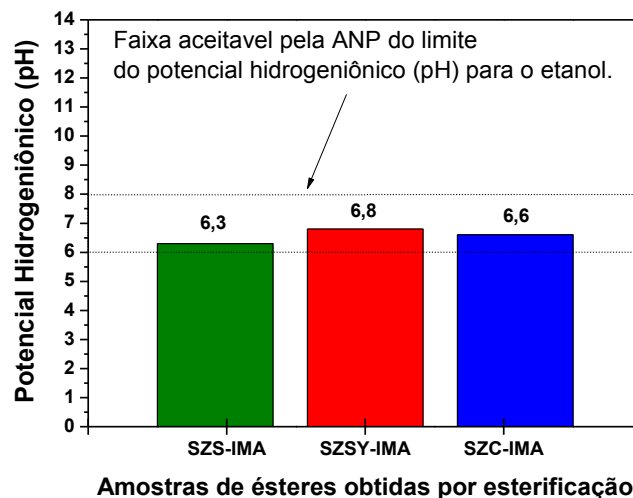


Figura 24 - Gráfico da determinação de potencial hidrogeniônico (pH) para os ésteres etílicos das amostras ZS-IMA, ZSY-IMA e ZC-IMA.

Os valores dos pHs dos ésteres (em solução) corresponderam a 6,3 para a amostra ZS-IMA, 6,6 para a amostra ZC-IMA e 6,8 para a amostra ZSY-IMA. Segundo a NBR 10891, mencionada pela ANP (Resolução N° 19 de 15/04/2015), o limite aceitável de pH deve estar contido na faixa entre 6 e 8. Um pH baixo ou acima do especificado pode comprometer partes do veículo por onde ocorra o fluxo do combustível. Todas as medidas de pH foram realizadas numa temperatura de 20 °C.

A Figura 25 reporta a reutilização do catalisador que obteve o maior percentual de ácido graxo a éster, ao qual apresentou decréscimo nas conversões posteriores, conforme foram realizados os reuso (através de novas reações de esterificação), tomando por base o melhor resultado catalítico da Figura 23. O primeiro ciclo do reuso apresentou um decréscimo no teor de éster de aproximadamente 6,80 %, enquanto que o segundo decresceu em torno de 12,16 % (em comparação ao melhor resultado de teor de éster). Evidenciou-se que a lavagem do catalisador durante a sua recuperação, pode ter contribuído para a diminuição do íon sulfato em sua superfície, já que o mesmo passou por 8 lavagens durante cada processo de recuperação, mesmo assim, estes resultados nos teores de ésteres demonstram que a atividade catalítica do catalisador de melhor desempenho foi possível, após os ciclos de reações, possibilitando observar, que mais ciclos poderia ocorrer, caso sucedessem reações de esterificações em reuso posteriores.

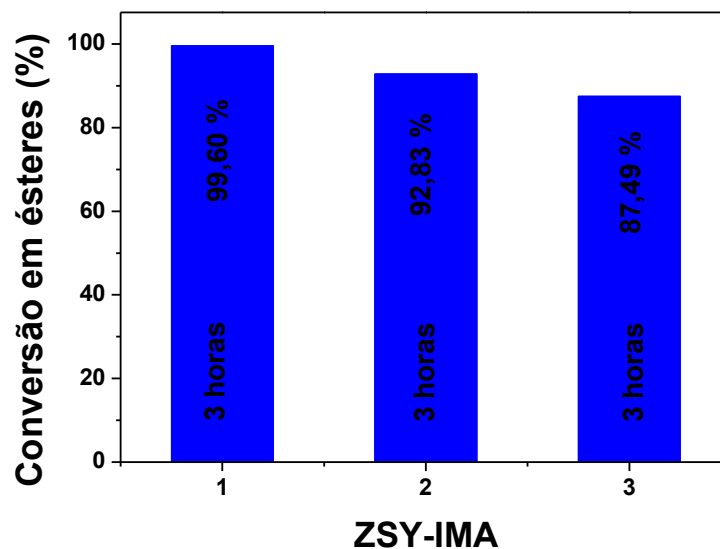


Figura 25 - Resultados de teores de ésteres obtidos com o reuso do catalisador em dois ciclos de reação de esterificação.

O déficit no teor de íon sulfato do catalisador recuperado pode ser ressarcido através de uma nova impregnação, com menos sulfato, se comparado a um catalisador original (sem recuperação), cuja impregnação necessita de um percentual bem mais elevado de sulfato.

5. CONCLUSÕES

- O método de síntese por reação de combustão foi bastante eficaz para obtenção de dois tipos de ZrO_2 de forma rápida e econômica;
- Os processos de sulfatação foram bastante eficazes, onde foi possível identificar o melhor método de impregnação do íon sulfato na superfície das ZrO_2 , sendo o método de impregnação por moinho atritor o que mais favoreceu para se obter catalisadores com pHs favoráveis, possibilitando assim, conversões em ésteres etílicos, mediante reação de esterificação, em média de 97,28 %, sendo as amostras SZS-IMA e SZSY-IMA as que apresentaram os melhores índices (96,64 % e 99,60 %);
- As amostras apresentaram resultados promissores, no entanto, a amostra ZSY-IMA (com a fase tetragonal majoritária e fase monoclinica secundária) apresentou os melhores desempenhos catalíticos em todas as variações de tempos reacionais, mantendo com isto, uma média de conversão de ésteres de 98,57 % para os tempos reacionais mencionados, superando a meta de 96,5 % de ésteres exigidos pela Agência Nacional de Petrólio, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. As amostra (ZS-IMA e ZC-IMA) superaram a referida meta para os tempos de 3 e 4 horas de reações de esterificação, sendo que a amostra ZS-IMA, obteve desempenhos catalíticos melhores que a amostra ZC-IMA para este intervalo de tempo reacional;
- Os resultados indicaram que o método escolhido de impregnação do íon sulfato na superfície das ZrO_2 foi considerado essencial para se obter catalisadores com pHs ideais, e com isto, conseguir resultados excelentes nos índices catalíticos de teores de ésteres etílicos (biodiesel), superando a meta estabelecida pela ANP;
- Os valores de pHs dos ésteres etílicos, pós reações de esterificação, mantiveram-se dentro do estabelecido pela NBR 10891, atestando êxito de todo o processo de sintetização, sulfatação, esterificação e lavagem apropriada na separação do biodiesel e catalisador.
- O estudo evidenciou que uma possível diminuição do teor de íon sulfato na superfície da zircônia (pós-lavagem), pode ter contribuído para a diminuição nos teores de ésteres, conforme a reutilização do catalisador (Fato este que

pode ser contornado através da impregnação de mais íon sulfato na superfície do catalisador, suprimindo assim o déficit).

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a melhor concentração do íon sulfato (SO_4^{2-}) sobre a acidez da ZrO_2 , a partir do melhor catalisador obtido.
- Averiguar métodos de recuperação do catalisador que não utilize lavagem do mesmo, evitando assim a diminuição do teor de íon sulfato em superfície.
- Analisar os percentuais de íon sulfato (SO_4^{2-}) que podem ser adicionados aos catalisadores de reuso. Averiguando a economia de sulfato em comparação a impregnação do catalisador original (sem reuso).
- Realizar o planejamento experimental, visando avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar, óleo: álcool e catalisador) sobre variáveis dependentes (conversão).

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, A. Projeções do agronegócio, 4^o edição. Ministerio da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília – DF, 2013.
- AÑEZ, R; SIERRAALTA, A; MARTORELL, G; SAUTET, P. Stabilization of the (110) tetragonal zirconia surface by hydroxyl chemical transformation. **Surface Science**, v. 603, n. 16, p. 2526–2531, 2009.
- ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1-2, p. 20–25, 2008.
- ASTM. D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). EUA, 2006. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D445.htm>>.
- BERRONES. B.; CAMAS. K.; RAMÍREZ. E.; PÉREZ. A.; EAPEN. D.; SEBASTIAN. P. J. Synthesis and Performance of Sulfated Zirconia Catalyst in Esterification of Oleic Acid. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 104, p. 99–104, 2014.
- BOUDJENNAD, E.; CHAFI, Z.; OUAFAK, N.; OUHENIA, S.; KEGHOUCHE, N.; MINOT, C. Experimental and theoretical study of the Ni-(m-ZrO₂) interaction. **Surface Science**, v. 606, n. 15-16, p. 1208–1214, 2012.
- BRUM. S. S.; SANTOS. V. C.; DESTRO. P.; GUERREIRO. M. S. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1511–1516, 2011.
- CAMPOS, A; CARMELIO, E. C. O Futuro da Indústria: Biodiesel. Política Industrial, Tecnológica e de Comercio Exterior, Cap. 4, p. 63. Brasília, 2006.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; VIRKAR, A. V.; CLARKE, D. V. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009.
- CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, p. 388-392, 2009.
- COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica**, v. 49, n. 311, p. 133–140, 2003.
- COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing. **American Scientific Publishers**, v. 1, p. 375-392, 2009.
- COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI R.H.G.A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Rev. Propriedade Ind., depositada nº BR 10 2012 002181-3 (2012).
- DABDOUB. M. J E BRONZEL. J. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776–792,

2009.

DANTAS, D. C. P.; NAPOLEÃO, D. C.; FILHO, J. G. A.; BARBOSA, C. M. B. M.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Modelagem Cinética da Hidrogenação de Óleo de Soja Visando a Produção de Biocombustível. **Scientia Plena**, v. 10, p. 1–8, 2014.

DAVIES, L. E.; BONINI, N. A.; GONZO, E. E. Transesterification of Vinyl Acetate with i-amyl Alcohol Catalyzed by Nanostructured Sulfated Zirconia. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 592–598, 2015.

DELAI, J. M.; SANTOS, R. F.; SANTOS, M. A.; ANZOATEGUI, R. ; CARMO, E. R. Biodiesel: uma análise da produção no Brasil. *Acta Iguazu*, v. 3, p. 109–123, 2014.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, 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, n. 1, p. 88–100, 2012.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; GOZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 3009–3014, 2006.

DINIZ, V. C. S.; SILVEIRA, J. E. R.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Influência do teor de Zn²⁺ nas características morfológicas e magnéticas de ferritas Mn_{1-x}Zn_x Fe₂ O₄ sintetizados em grande escala por reação de combustão. *Cerâmica*, v. 63, p. 210-215, 2017.

EL-DAFRAWY, S. M.; FARAG, M.; EL HAKAM, S. A.; HASSAN, S. M. Structural and Catalytic Properties of Sulphated Zirconia doped by Zn Oxide. *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 60, p. 329-345, 2017.

EMBRAPA ALGODÃO. Cultivo do algodão colorido orgânico na Região Semi-árida do Nordeste Brasileiro. Documentos 204, Campina Grande-PB, 2008.

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, n. 17, p. 6217–6223, 2012.

FÁTIMA, B. DE; PINHEIRO, S.; MAIA, S. G. Biodiesel : uma nova fonte de energia obtida pela reciclagem de óleos residuais. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 417–426, 2010.

FEDER, A.; ALCALA, J.; LANES, L.; ANGLADA, M. Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2955–2962, 2003.

FLEXOR, G. Políticas Públicas, atores e regras: uma perspectiva neoinstitucionalista da dinâmica do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. **Desenvolvimento em Debate**, v. 1, n. 2, p. 24–45, 2010.

GAO, S.; CHEN, X.; WANG, H. M.; JIANGSONG, W.; ZHONGBIAO, L, YUE, Y. X. Ceria supported on sulfated zirconia as a superacid catalyst for selective catalytic

reduction of NO with NH₃. **Journal of colloid and interface science**, v. 394, p. 515–21, 15, 2013.

GRZEBIELUCKA, E. C.; CHINELATTO, A. S. A.; TEBCHERANI, S. M.; CHINELLATTO, A. L. Synthesis and sintering of Y₂O₃-doped ZrO₂ powders using two Pechini-type gel routes. **Ceramics International**, v. 36, n. 5, p. 1737–1742, jul. 2010.

HAMBLIN, M. R.; HUANG, Y. Y. **Handbook of Photomedicine**. CRC Press Taylor & Francis, 2013. ISBN 978-1-4398-8469-0.

HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives. **Powder Technology**, v. 205, n. 1-3, p. 193–200, 2011.

HUAPING, Z.; ZONGBIN, W. U.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 391–396, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4a. ed. São Paulo - SP, Brasil: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71–79, 1981.

KANSEDO, J.; LEE, K. T. Transesterification of palm oil and crude sea mango (*Cerbera odollam*) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 40, p. 96–104, 2012.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3439–3443, 2008.

KHATRI, C.; MISHRA, M. K.; RANI, A. Synthesis and characterization of fly ash supported sulfated zirconia catalyst for benzylation reactions. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1288–1295, 2010.

KUMAR, S.; BHUNIA, S.; OJHA, A. K. Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol – gel derived ZrO₂ nanostructures. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 66, p. 74–80, 2015.

LAM, M. K.; LEE, K. T. Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO₄²⁻/SnO₂–SiO₂ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1639–1645, 2011.

LAUXEN, L. R.; VILLELA, F. A.; SOARES, R. C. Desempenho fisiológico de sementes de algodoeiro tratadas com tiametoxam 1. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 32, n. 3, p. 61–68, 2010.

LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. NiAl₂O₄ catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 9, p. 1409–1413, 2011.

LECLERCQ, L.; FITELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. **Journal of the American Oil**

Chemists' Society, v. 78, n. 11, p. 1161–1165, 2001.

LISBOA, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m) etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

LIU, Y.-T.; LEE, T.-M.; LUI, T.-S. Enhanced osteoblastic cell response on zirconia by bio-inspired surface modification. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 106, p. 37–45, 2013.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. J.; XUNHUA, M. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, n. 1, p. 138–148, 2007.

LOPEZ, D.; GOODWINJR, J.; BRUCE, D. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 381–391, 2007.

MENEZES, R. S. C.; LIMA, J. P. R.; SAMPAIO, E. V. S. B.; FREITAS, A. D. S.; LOPES, G. M. B.; SILVEIRA, H. L. F.; MENDES, L. N.; GARRIDO, M. S.; FERREIRA, M. O.; WANDERLEY, M. B.; SILVEIRA, S. K. **Produção de óleos vegetais em Pernambuco para conversão em biodiesel**. Livro, ed. Universitária UFPE, 2011. ISBN 978-85-7315-888-5.

MME. Plano decenal de expansão de energia 2008 - 2017, 2017. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20090803_2.pdf>. Acesso em: 22 de agosto. 2017. MITCHELL, C.; WATSON, J.; WHITING, J. **New Challenges in Energy Security: The UK in a Multipolar World**. Palgrave Macmillan, 2013. ISBN 9781137298850.

MORALES, I. J.; TEJERO, M. A. R.; GARCÍA, P. B; GONZÁLEZ, S.; TORRES, P. M.; LÓPEZ, A. J. 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.

MOTTA, F. G.; RUAS, J. F.; CORDER, L. M.; AMAZONAS, L.; FAGUNDES, M. H.; JUNIOR, S. R. S.; GUTH, T. L. F. **Pespectiva Agropecuária**. **Pespectiva Agropecuária**, v. 3, p. 1–130, 2015.

NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇAVES, N. S. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 39–46, 2005.

OLAH, G. A.; PRAKASH, G. K. S.; MOLNÁ, Á.; SOMMAR, J. **Superacid Chemistry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

OLIVEIRA, H. R.; LEAL, J. E. C. ABREU, Y. V. **Biodiesel no Brasil em Três Hiatos: Selo Combustível Social, Empresas e Leilões**. Uemed.net ed. [s.l.] Uemed.net, 2012. ISBN: 9788415774013.

PACHECO; E. M. Biodiesel, **Série Cartilhas Temáticas**, 10.000 exemplares, Ministério da Educação, Secretaria de Educação Profissional, Esplanadas dos Ministérios, Brasília/DF, 2006:

http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf

RABELO, S. N.; FERRAZ, V. P.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, n. 12, p. 964-969, 2015

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel Production Technologies. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

ROYO, J. Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro, 2010. Portal Dia de Campo, Pacotes Tecnológicos. Acessado em 24 de agosto de 2017. Disponível em: www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?secao=Pacotes%20Tecnol%F3gocos&id=21674.

SANCHEZ, F.; VASUDEVAN, P. T. Enzyme catalyzed production of biodiesel from olive oil. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 135, n. 1, p. 1–14, 2006.

KAHANDAL, S. S.; BURANGE, A. S.; KALE, S. R.; PRINSEN, P.; LUQUED, R.; JAYARAME, R. V. An efficient route to 1,8-dioxo-octahydroxanthenes and -decahydroacridines using a sulfated zirconia catalyst. *Catalysis Communications*, v. 97, p. 138-145, 2017.

SCHIRMER, W. N.; RIBEIRO, C. B. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. *BIOFIX Scientific Journal*, v. 2, p. 16 -22, 2017.

SEKAR, M. M. A.; HALLIYAR, A. Low-Temperature Synthesis , Characterization, and Properties of Lead-Based Ferroelectric Niobates. **Journal American Ceramic Society**, v. 88, p. 380–388, 1998.

SHAH, A. K.; KUMAR, M.; ABDI, S.; KURESHY, R.; KHAN, N. H.; BAJAJ, H. Solvent-free aminolysis of aliphatic and aryloxy epoxides with sulfated zirconia as solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 105–114, 2014.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica*, v. 63, p. 402-412, 2017.

SILVA, F. N.; DANTAS, J.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and Sulfating of the ZrO₂ for Obtaining of a Catalyst in Order to Future Use in Esterification for Biodiesel Production. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 102–106, 2015.

SILVA, F. N.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. J.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP**, v. 8, p. 51–54, 2013.

SILVA, F. N.; DANTAS, J.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Calcination Influence on the Structure and Morphology of Zirconia Synthesized by Combustion Reaction. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 189–194, 2014.

SILVA, A.S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. 2011. 121f. Tese (Doutorado em

Engenharia de Processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFPG, Campina Grande-Paraíba.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.

TEIXEIRA, W. S.; NETO, S. S. R. Companhia Nacional de Abastecimento - Conab. Perspectivas para a agropecuária. v.4, p. 1-129, 2016.

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, n. 1, p. 71–82, 2011.

STANFFER, E.; DOLAN, J. A.; NEWMAN, R. Fire Debris Analysis. Academic Press, 2007. ISBN: 978-0-12-663971-1.

TRUBELJA, M. P.; POTTER, D.; HELBLE, J. J. Effect of process conditions on phase mixtures of sol-gel-synthesized nanoscale orthorhombic, tetragonal, and monoclinic zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 16, p. 4480–4489, 2010.

VAINSENER, S. A. Algodão, pesquisadora da Fundação Joaquim Nabuco, Biblioteca Blanche Knopf, Recife, 2009. Acessado na web em 16/08/2017. http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php?option=com_content&view=article&id=361&Itemid=180.

VIEIRA, S.S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG.

XUE, Y.; CAI, B.; JAMES, DONG, Z.; WEN, F.; XUE, F. Primary energy congestion of power systems. **Journal of Modern Power Systems and Clean Energy**, v. 2, n. 1, p. 39–49, 2014.

YAN, S.; DI MAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, N. G, K. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 11-12, p. 721–736, 2010.

ZHANG, J.; YANG, R.; YAN, Y.. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2939–2944, 2010.

ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 08, p. 1997–2004, 1994.

ZHU, B.; LIU, C. M.; MING, B. L. V.; CHEN, X. R.; ZHU, J.; JI, G. F. Structures, phase transition, elastic properties of SnO₂ from first-principles analysis. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 18, p. 3508–3513, 2011.