



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



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS DE**  
**ZIRCÔNIA SULFATADA PARA APLICAÇÃO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO**  
**DE ALGODÃO**

**Aluno:** Francisco Nilson da Silva

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

**Co-orientador:** Dr. Adriano Santa'Ana da Silva

**CAMPINA GRANDE/PB**  
**AGOSTO – 2013**

**FRANCISCO NILSON DA SILVA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS DE  
ZIRCÔNIA SULFATADA PARA APLICAÇÃO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO  
DE ALGODÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciências dos Materiais (PPG-CEMat), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

**Co-orientador:** Dr. Adriano Santa'Ana da Silva

**CAMPINA GRANDE/PB  
AGOSTO – 2013**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586p

Silva, Francisco Nilson da.

Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão / Francisco Nilson da Silva. – Campina Grande, 2013.

79 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Prof. Dr. Adriano Santa'Ana da Silva".

Referências.

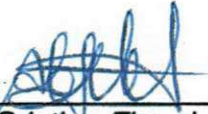
1. Reação de Combustão. 2. Catalizador - ZrO<sub>2</sub>. 3. Esterificação. 4. Biodisel. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. II. Silva, Adriano Santa'Ana da. III. Título.

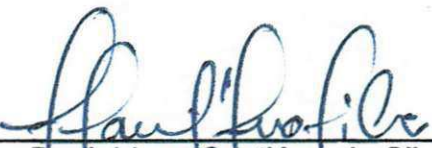
CDU 662.61(043)


**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS DE  
ZIRCÔNIA SULFATADA PARA APLICAÇÃO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO  
DE ALGODÃO.**


**FRANCISCO NILSON DA SILVA**

Dissertação Aprovada em 23/08/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
(Orientadora)  
UAEMA/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Adriano Sant'Ana da Silva  
(Co-Orientador)  
UATA/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup> Ester Pires de Almeida  
(Examinadora Externa)  
Pesquisadora CEPIS-PB

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup> Kaline Melo de Souto Viana  
(Examinadora Externa)  
EC&T/UFRN



## 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 estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

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

Ao meu co-orientador, Dr<sup>º</sup>. Adriano Sant' Ana Silva, pois esteve presente durante o andamento dos meus trabalhos laboratoriais no LabSMaC, dando auxílio e suporte sempre que eu precisei no manuseio dos equipamentos ou no desmembramento da pesquisa.

A todos os meus amigos pessoais e de cursos, principalmente, Joelda Dantas, Inácio Wasconcelos, Patrícia Tatiana, Max Alan, Patrícia Serys, Pascally Guerra, Verônica Cristina, Francisco (Toninho), Arthur Ribeiro e Polyana Santos, além de 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.

Ao CETENE pelas análises de adsorção de nitrogênio.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone (DCB/USP) pelas análises de MEV.

Ao Inct-INAMI pelo apoio e suporte financeiro relacionado a pesquisa.

## LISTA DE PUBLICAÇÕES

**SILVA, F. N.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; 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**, vol.8, n.1, p. 51-54, 2013.

**SILVA, F. N.; DANTAS, J.; SILVA, A. S.; FIGUEIREDO, A. R.; COSTA, A. C. F. M.** Aplicação do catalisador  $ZrO_2$  na esterificação etílica do óleo de algodão para produção de Biodiesel. In: In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, CDROM.

**DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; SILVA, F. N.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M.** Síntese de catalisadores de ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  para uso em reações de transesterificação e esterificação. In: 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, CDROM.

**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**, Artigo aceito para publicação, 2013.

**DANTAS, J.; SILVA, F. N.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M.** Study of nanoferrites  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  And  $Ni_{0,1}Cu_{0,4}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  as catalysts in the methyl transesterification of soybean oil. **Materials Science Forum**, Artigo ceito para publicação, 2013.

**SILVA, F. N.; DANTAS, J.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M.** Síntese por reação de combustão e caracterização de zircônia para aplicação em catálise. In: VII Encontro Técnico de Materiais e Química – 7ETQM, Rio de Janeiro/RJ, Instituto de Pesquisa da Marinha, 2012, v.1, p. 1-4.

**SILVA, F. N.; DANTAS, J.; PALLONE, E. M. J. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. D. F. M.** Comparative analysis of the structure and morphology of zirconia synthesized by a combustion reaction with a commercial zirconia. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. NANOMAT 2012, UFSCar, São Carlos/SP-Brazil. Abstract book, CDROM.

**SILVA, F. N.;\_JOELDA, J.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M.** Influência da calcinação em obtenção de zircônia monoclinica por reação de combustão. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat 2012, 04 a 08 de Novembro, Joinville/SC, ISSN 1519 – 4787, CDROM.

## RESUMO

O biodiesel destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo. Este biocombustível, proveniente de matérias primas renováveis, se destaca por ser biodegradável, seguro, pouco poluente (baixas emissões de dióxido de carbono e enxofre) e por gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais. Deste modo, o objetivo desta proposta foi obter zircônia ( $ZrO_2$ ) por síntese de combustão e fazer uma análise comparativa quanto a estrutura e morfologia de uma zircônia monoclinica comercial e investigar a sulfatação visando a obtenção de catalisadores ácidos para ser avaliados na esterificação do óleo de algodão para obtenção de biodiesel. A  $ZrO_2$  sintética foi obtida por reação de combustão em batelada de 15 g do produto, usado como precursor o n-propóxido de zircônio IV e ureia. A  $ZrO_2$  comercial foi fornecida pela empresa Saint-Gobain Zirpro. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DrTG) e análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX), distribuição granulométrica e cromatografia gasosa. A  $ZrO_2$  sintetizada mostrou a formação da fase majoritária monoclinica com traços da fase ortorrômbica, com tamanho de cristalito 16 nm e cristalinidade 57 %. Para a amostra comercial foi identificada apenas a fase única monoclinica com tamanho de cristalito 39 nm e cristalinidade de 86 %. Com o processo de sulfatação e calcinação de ambas as  $ZrO_2$  (sintetizada e comercial), verificou-se o surgimento de traços da fase tetragonal, típicas de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ , com a permanência da fase majoritária monoclinica nas duas amostras sulfatadas. Os tamanhos de cristalitos e cristalinidades resultaram em uma diminuição dos seus valores com a sulfatação, apresentando tamanho de cristalito 16 nm e cristalinidade 44 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e tamanho de cristalito 27 nm e cristalinidade 67 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial. Ambas as amostras apresentaram morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente esférico. Comparando as amostras entre si, verificou-se que a síntese por reação de combustão foi eficiente para obter nanopartículas de  $ZrO_2$  monoclinica com traços da fase ortorrômbica com morfologia das partículas mais finas que a  $ZrO_2$  comercial monoclinica. A análise cromatográfica indicou conversão de 26 e 28 % em ésteres metílicos para a  $ZrO_2$  como sintetizada e comercial, e conversão máximas em torno de 65 e 91% em ésteres metílicos para as  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e comercial, respectivamente. Os resultados indicaram que a sulfatação aumenta a acidez e contribui significativamente para o aumento da conversão, indicando que a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  é um catalisador promissor para esterificação de biodiesel.

Palavras-chave: estrutura, morfologia,  $ZrO_2$ , reação de combustão, caracterizações.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características das principais oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil. ....	<b>23</b>
<b>Tabela 2</b> - Vantagens do etanol sobre o metanol. ....	<b>28</b>
<b>Tabela 3</b> – Reagentes utilizados no procedimento experimental. ....	<b>36</b>
<b>Tabela 4</b> – Condição reacional utilizada na esterificação do óleo de algodão em presença de etanol. ....	<b>44</b>
<b>Tabela 5</b> – Cor, tempo e temperatura de reação e formato do pó de $ZrO_2$ . ....	<b>50</b>
<b>Tabela 6</b> - Amostras de zircônias e os valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 % e tamanho médio dos diâmetros de partículas (MDP). ....	<b>55</b>
<b>Tabela 7</b> - Amostras de zircônias e os valores da distribuição de aglomerados a 10 %, 50 %, 90 % e tamanho médio de aglomerados de partículas – D (4,3). ....	<b>57</b>
<b>Tabela 8</b> - Valores de área superficial específica (SBET), tamanho de partícula (DBET), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) das amostras de $ZrO_2$ , sintetizadas por reação de combustão e comercial. ....	<b>59</b>
<b>Tabela 9</b> - Valores dos percentuais de óxidos presentes nas amostras de $ZrO_2$ : sintetizada, comercial e sulfatadas. ....	<b>63</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å	Angstrom;
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BET	Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller;
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico;
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento;
°C	Graus Celsius;
D <sub>hkl</sub>	Diâmetro do cristalito;
D <sub>BET</sub>	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 carredura;
mL	Milímetro;
nm	Nanômetro;
PROEG	Produtora de Sistema Energético;
S <sub>BET</sub>	Área superficial determinada pelo BET;
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio as Micros e Pequenas Empresas;
SINTEX	Sindicato das Indústrias de Fiação
s	Segundos;
TG	Análise Termogravimétrica;

TGA	Análise Termogravimétrica;
UAEMA	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais;
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
ZrO <sub>2</sub>	Zircônia
μm	Micrometro;
θ	Ângulo de difração;
β	Parâmetro de cristalito;
ρ	Densidade teórica;
%	Porcentagem.

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1 Objetivo Geral .....	17
1.2 Objetivos Específicos .....	17
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	19
2.1 Biocombustível .....	19
2.2 Óleo de Algodão .....	22
2.3 Obtenção do biodiesel .....	24
2.4 Esterificação .....	26
2.5 Catalisadores Superácidos .....	29
2.6 Zircônia ( $ZrO_2$ ) .....	31
2.7 Reação de Combustão .....	34
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	36
3.1 Materiais .....	36
3.2 Método .....	36
3.2.1 Síntese da $ZrO_2$ .....	36
3.2.2 Tempo e Temperatura de Reação .....	39
3.2.3 Sulfatação .....	40
3.3 Caracterizações .....	41
3.3.1 Difração de Raios X (DRX) .....	41
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	42
3.3.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET) .....	42
3.3.4 Espectroscopia da Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	42
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TG) .....	43
3.3.6 Distribuição Granulométrica (DG) .....	43
3.3.7 Análise Química por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) .....	44
3.4 Testes Catalíticos .....	44
3.4.1 Caracterizações do Biodiesel .....	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
4.1 Tempo e Temperatura de Reação .....	47
4.2 Difração de Raios X (DRX) .....	50

<b>4.3 Espectroscopia da Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>52</b>
<b>4.4 Distribuição Granulométrica (DG)</b>	<b>54</b>
<b>4.5 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)</b>	<b>57</b>
<b>4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>59</b>
<b>4.7 Análise Termogravimétrica (TG)</b>	<b>61</b>
<b>4.8 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</b>	<b>63</b>
<b>4.9 Teste Catalítico</b>	<b>63</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>66</b>
<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>68</b>



## 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 isso, tem-se a especulação financeira constante quanto ao preço do barril do petróleo. Segundo Santos et al., (2011), estima-se que 80 % de toda a energia consumida pela humanidade são provenientes dos derivados de combustíveis fósseis.

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 ( $\text{CO}_2$ ), subproduto ligado à combustão de compostos que contêm carbono em sua composição, têm sido alvo de crescentes preocupações da comunidade científica internacional, já que esse 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.

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 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 a reação de transesterificação metílica predomina no mundo, devido ter a sua origem nos combustíveis fósseis. Neste processo óleos vegetais ou cebo 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.

Segundo Campos e Carmelio (2006), 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 de 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 ácidos graxos livres no meio de reação. Desta forma, os ácidos graxos livres presentes no material graxo podem ser rapidamente convertidos em ésteres metílicos ou etílicos (RAMOS, 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).

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 (titânia sulfatada, poliestireno sulfonado, resina Amberlyst, Nafion, e heteropoliácidos heterogêneos, por exemplo), destacam-se por serem menos corrosivos e, especialmente, por poderem ser reutilizados e usados em processos contínuos. Desde que Hino e Arata (1979) mostraram 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 (SARAH, 2011).

A escolha de um tipo de oleaginosa 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.

Diante de todo o contexto, a relevância desta dissertação está no fato de desenvolver um catalisador superácido a partir de duas zircônias, uma sintetizada em laboratório e outra zircônia comercial, e avaliar o desempenho desses catalisadores nas reações de esterificações etílica do óleo de algodão, visando a produção de um combustível mais limpo e mais puro, contribuindo assim com o desenvolvimento científico do país.

### **1.1 Objetivo Geral**

Preparar e caracterizar catalisadores a base de zircônia ( $ZrO_2$ ) e investigar o efeito da sulfatação no aumento da acidez do catalisador visando seu uso no processo de reação de esterificação etílica do óleo de algodão para obtenção de biodiesel.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar a  $ZrO_2$  por reação de combustão usando ureia como combustível e recipiente com capacidade de produção de 15 gramas bateladas do produto.
- Testar uma  $ZrO_2$  comercial fornecida pela empresa Saint-Gobain Zrpro como catalisador na esterificação de biodiesel, bem como a  $ZrO_2$  sintetizada por reação de combustão.
- Estudar o efeito da sulfatação por via física sobre a estrutura e morfologia da zircônia comercial e sintetizada por reação de combustão.
- Caracterizar as amostras de  $ZrO_2$  por difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET), distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG/DrTG) e análise térmica diferencial (DTA) e análise térmica diferencial (DTA).

- Avaliar o desempenho das amostras de zircônia comercial e sintetizada por reação de combustão, com e sem sulfatação, sobre a reação de esterificação etílica do óleo de algodão.
- Indicar qual amostra é a mais reativa cataliticamente.

## **2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1 Biocombustível**

A substituição dos combustíveis fósseis pelas energias renováveis tem sido motivada por diversos fatores, tais como: os ambientais, econômicos e sociais. Por este motivo, a procura por combustíveis alternativos 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 renováveis, 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).

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 combustível 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 (SEBRAE, 2009).

A ideia do uso do biodiesel no Brasil não é nova. Segundo Menezes (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.

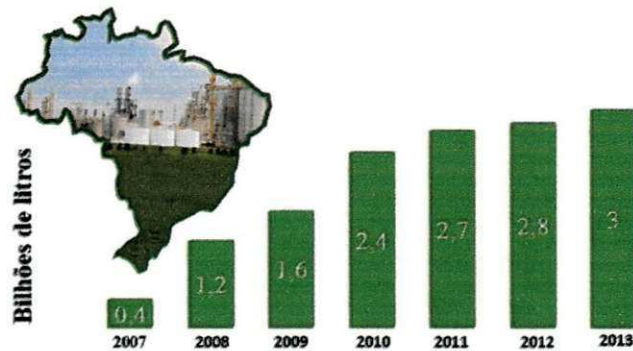
Passados 28 anos desse pioneirismo no Ceará, o biodiesel foi introduzido na matriz energética pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2% a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. A mistura de 2% de biodiesel 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 Biocombustíveis (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (FLEXOR et al., 2011).

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 foi destaque na coluna Economia & Negócios, do jornalista e economista Ming (2013), do jornal O Estadão de São Paulo, conforme mostra a Figura 1. De acordo com a reportagem, países como o Brasil apresenta grande importância estratégica para o mundo inteiro, tendo em vista que as reservas de petróleo conhecidas deverão acabar com o passar dos anos em vários países produtores.

Além de muito atrativo economicamente, o biodiesel é vetor de qualidade ambiental. Emite 98 % menos de CO<sub>2</sub> (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 Quioto (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).

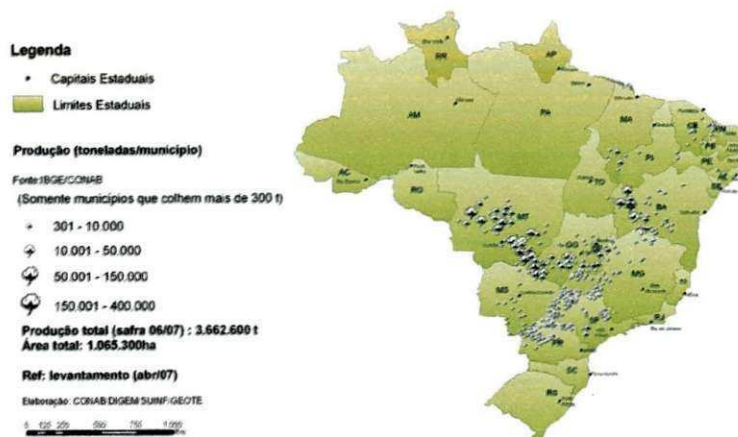
**Figura 1 - Produção de Biodiesel no Brasil.**



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

A Figura 2 apresenta o mapa do Brasil com a distribuição nacional do plantio do algodoeiro. Segundo o sexto levantamento da Conab (março/2013), 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. Diante desse cenário, a produção brasileira de algodão em pluma é esperada atingir na temporada 2012/13, cerca de 1.399,8 mil toneladas (PORTO et al., 2013).

**Figura 2 - Distribuição Nacional do plantio do algodoeiro**



Fonte: Conab, 2013.



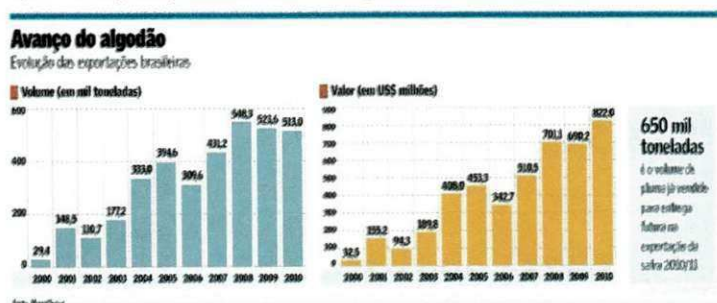
## 2.2 Óleo de Algodão

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 (Silva, 2011).

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.

O avanço da tecnologia e o aumento da produtividade permitiram ao Brasil passar de maior importador mundial de algodão para o terceiro maior exportador do produto (pluma) em 12 anos como demonstrado na Figura 3, com índices de produtividade 60 % superior aos Estados Unidos (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012).

Figura 3 - Evolução das exportações brasileiras de algodão.



Fonte: Sintex, 2012.

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 (VAINSENER, 2009).

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, a casca é usada como combustível e, finalmente, como último subproduto da combustão, deixa uma cinza com elevado teor de potássio (VAINSENER, 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 resíduo de suínos. Este óleo contribui com 5 % dos dois bilhões de litros que o Brasil usa para a produção de biodiesel, embora a quantidade de óleo produzida pela oleaginosa gire em torno de 14 a 25 % (ROYO, 2010).

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 e o óleo de algodão é o mais barato do que o óleo de soja, mamona e girassol (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, algodão e sebo bovino.

**Tabela 1 - Características das principais oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil.**

<b>Espécie</b>	<b>% de óleo</b>	<b>Produção 2008/2009 (mil de toneladas)</b>
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

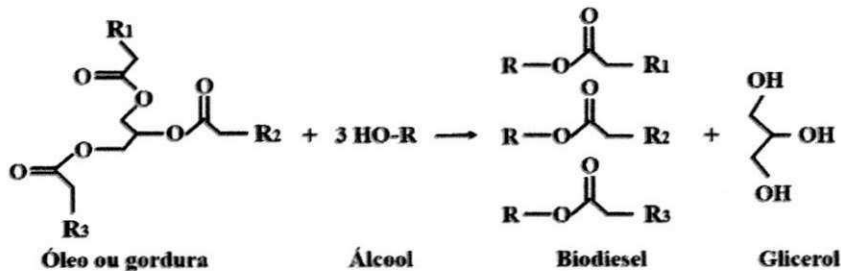
Fonte: Domingos, 2010.

### 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).

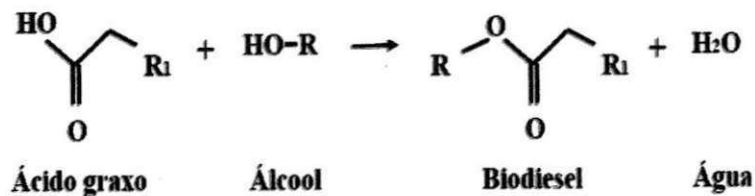
Figura 4 - Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

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).

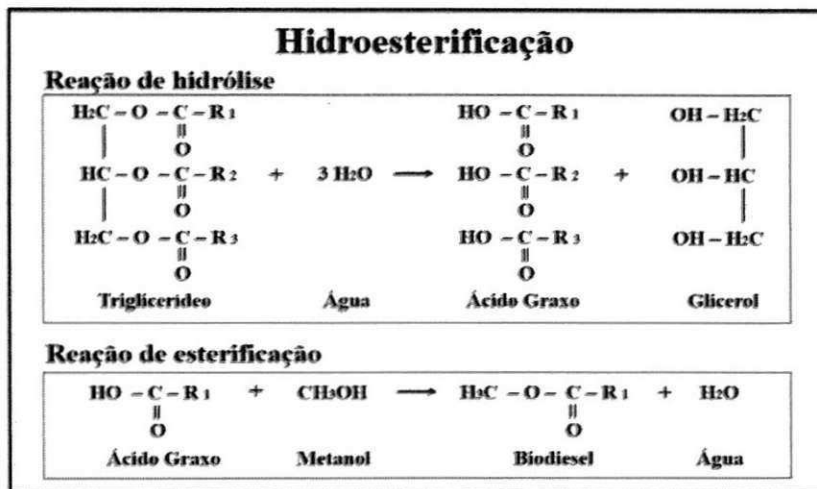
Figura 5 - Esquema reacional da reação de esterificação.



Fonte: elaborada pelo autor, 2013.

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).

Figura 6 - Esquema reacional da reação de hidroesterificação.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

O biodiesel pode ser produzido com metanol, resultando no éster metílico, ou com etanol, na forma de éster etílico. Em ambos os 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.

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).

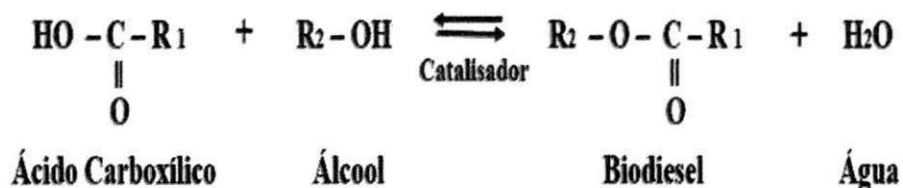
Dentre os processos de obtenção de biodiesel citados acima, a esterificação se destaca por gerar um biodiesel de maior pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e o elevado consumo de compostos químicos.

## 2.4 Esterificação

A esterificação é uma das reações utilizadas para a obtenção de biodiesel que 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 e facilitar a separação e purificação dos produtos (SERRA et al., 2009). Os ácidos carboxílicos também podem ser encontrados em gordura animal.

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.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

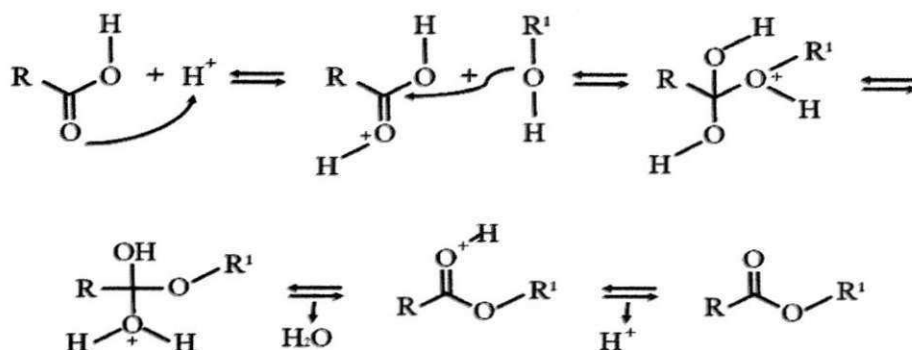
A Figura 8 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool. Podemos observar a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação de carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool  $\text{R}_1 - \text{OH}$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

Neste processo, a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens à 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 (QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, 2008).

Neste processo, a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens à 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 (QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, 2008).

**Figura 8** - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

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, 2013; ARANDA et al., 2007).

Na esterificação, um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al., 2007).

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 (FABIANO et al., 2007).

Segundo Campos e Carmelo (2006), autores de um capítulo do livro, cujo título fala sobre o Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: resultados socioeconômicos e expectativa futura. O biodiesel pode ser produzido com dois tipos de álcool: o metanol, proveniente do petróleo, ou o etanol, proveniente da cana-de-açúcar. Hoje as empresas produtoras empregam o metanol. 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. A Tabela 2, ilustra as vantagens do etanol proveniente da cana de açúcar sobre o metanol de origem fósseis.

**Tabela 2** - Vantagens do etanol sobre o metanol.

<b>Característica</b>	<b>Etanol</b>	<b>Metanol</b>
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

Fonte: Gomes, 2009.

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, dependendo do tipo de processo utilizado. 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 necessária 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).



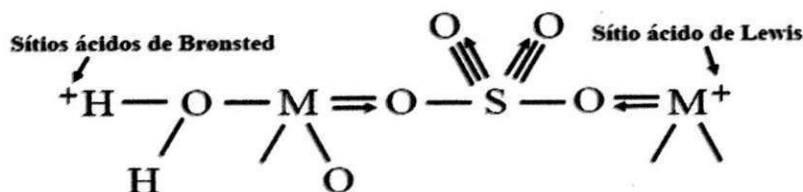
## 2.5 Catalisadores Superácidos

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 mostraram 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 (GEORGE et al., 1985)

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; SERRA., 2010; 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.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

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 uma etapa de lavagem 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 catálises heterogênea são: enzimas (SANCHEZ et al., 2006), óxidos e oxossais (derivados de oxoácidos tais como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (KAWASHIMA et al., 2008), óxidos impregnados (HUAPING et al., 2006; COSTA et al., 2011), complexos inorgânicos (ABREU et al., 2004), hidróxidos duplos lamelares (LIU et al., 2007), zeólitas (LECLERGO et al., 2001) e resinas fortemente trocadoras de ânions (LÓPEZ et al., 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 consequentemente não ser descartado para o meio ambiente.

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).

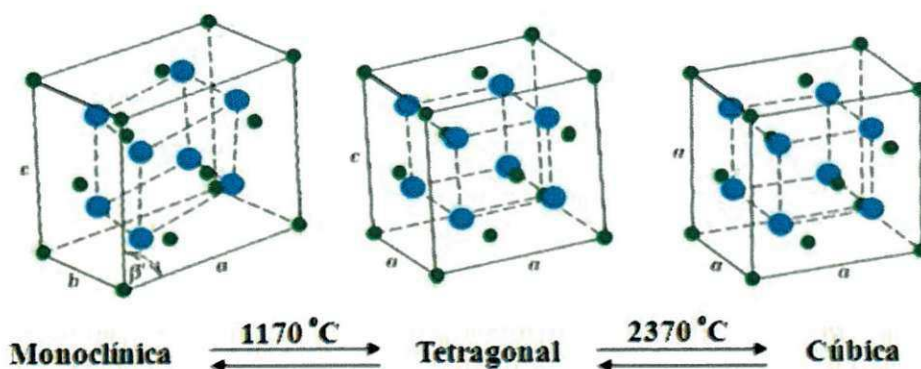
Estudos na literatura relatam que a zircônia ( $ZrO_2$ ) sulfatada como catalisador heterogêneo é utilizada na produção de biodiesel (KANSEDO et al., 2012).

## 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 (SIMBA, 2009). 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).

A fase monoclinica é estável até aproximadamente  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ . Em temperaturas mais altas transforma-se em tetragonal, a qual é estável até  $2370\text{ }^\circ\text{C}$ , quando se transforma em cúbica de faces centradas (SIMBA, 2009).

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



Fonte: Milani, 2009.

O método de síntese pode influenciar a transição de fase da zircônia fazendo com que a fase tetragonal ocorra em temperaturas inferiores a  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $ZrO_2$ .

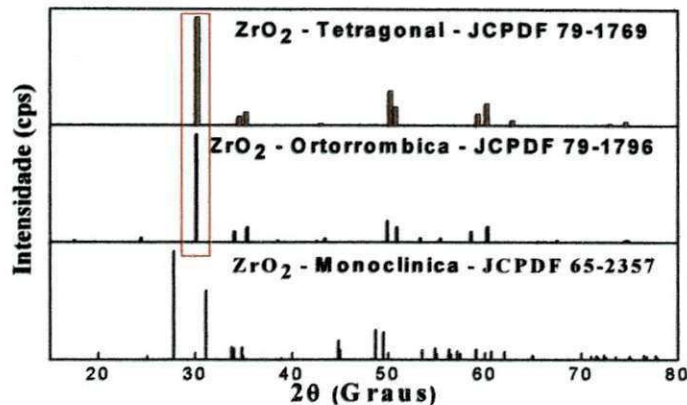
Há grande contradição sobre as fases da  $ZrO_2$ , pois a existência dessas fases relatadas na Figura 10 é apenas para a  $ZrO_2$  pura encontrada em minerais baldeleíta e zirconita ( $ZrSiO_4$ ) à pressão ambiente, favorecida termodinamicamente à centenas de anos. As  $ZrO_2$  produzidas comercialmente ou através de outras técnicas de obtenção, a exemplo de sol-gel, método Pechhini, reação de combustão, entre outros, vem demonstrando que as fases monoclinica e tetragonal não são tão estáveis como se afirmam na literatura, por isso 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 et al., (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.

Lião et al., (2011) ao preparar fibras de  $ZrO_2$  sulfatada, 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 claramente 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 e que estas mudanças estruturais alteraram o tamanho de cristalito e a cristalinidade da  $ZrO_2$ , resultando em uma diminuição neste parâmetros com a sulfatação (15,85 nm e 44,14 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e 26,76 nm e 67,04 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial).

Além disso, pode-se constatar pela Figura 11 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), 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.

**Figura 11** - Difratogramas padrão da ZrO<sub>2</sub> monoclinica, ortorrômbica e tetragonal obtidas do banco de dados do programa da Shimadzu.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

$$d\theta = 2\theta_{(\text{tetragonal})} - 2\theta_{(\text{ortorrômbico})} = 30,223^\circ - 30,133^\circ = 0,09. \quad (1)$$

A ZrO<sub>2</sub> 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), 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 et al., 2011), membranas (FANG et al., 2012) prótese e implantes dentários (THOMPSON et al., 2011), implantes ortopédicos (LIU et al., 2013), materiais biológicos (ZHANG et al., 2011), pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio (DESHMANE et al., 2012), suporte de catalisadores (AÑEZ et al., 2009) e como catalisador para biodiesel (MORALES et al., 2012).

No trabalho de Khatri et al., (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, podemos citar como os mais comuns o método sol-gel (HESHMATPOUR et al.,

2011), método Pechhini (GRZEBIELUCKA et al., 2010), método de co-precipitação (Nicholas et al, 2012) e o método de reação de combustão (COSTA et al, 2009).

## **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 fundi-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 utilizados 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 manométricas, 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).

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 (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 dependentes 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 conseqüentemente 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.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado dois tipos de zircônia ( $ZrO_2$ ); i) zircônia sintetizada por reação de combustão e ii) zircônia comercial fornecida pela empresa Saint-Gobain Zirpro ( $ZrO_2$  comercial).

Para a obtenção da  $ZrO_2$  por reação de combustão, sulfatação das amostras de  $ZrO_2$  e posteriormente teste catalítico por reação de esterificação foram utilizados os reagentes descritos da Tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes utilizados no procedimento experimental.

Reagentes	Formula Molecular	Fornecedor	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
n-propóxido de zircônia	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	VE TEC	327,57	70
Ureia	$CO(NH_2)_2$	VE TEC	60,06	89
Etanol (álcool etílico)	$C_2H_5OH$	NUCLEAR	46,07	95,5
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	VE TEC	282,47	85 - 95
Sulfato de amônio	$(NH_4)_2SO_4$	VE TEC	132,1405	99

Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

#### 3.2 Método

##### 3.2.1 Síntese da $ZrO_2$

Na síntese por reação de combustão da  $ZrO_2$ , a composição estequiométrica da mistura inicial foi calculada com base nas valências dos elementos reativos, de acordo com a química dos propelentes e explosivos para estequiometria, considerando a relação reagente oxidantes/reductor equivalente à unidade. As quantidades estequiométricas dos reagentes para síntese corresponderam: 1 mol de n-propóxido de zircônio e 12 moles de ureia, determinados a partir da estequiometria da fase desejada, baseada no princípio da química dos propelente e explosivos (JAIN et al., 1981).

De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o zircônio, o carbono e o hidrogênio foram considerados como elementos redutores com valências de 4<sup>+</sup>, 4<sup>+</sup> e 1<sup>+</sup>, respectivamente. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência 2<sup>-</sup>, e pelo fato do nitrogênio ser eliminado como gases de combustão, de forma a não participar da composição química do produto final obtido, a sua valência foi desconsiderada.

A seguir é apresentado o cálculo estequiométrico baseado na valência dos reagentes oxidantes e redutores para se determinara concentração em mol de ureia que foi utilizada na reação:

$$1[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4] + n[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 0$$

$$4 + (-2 + 4 + 2 + 4 + 2 + 4 + 3) 4 = - n6$$

$$72 = - n6; \text{considerando em módulo, temos:}$$

$$n = 12 \text{ moles de ureia}$$

Quantidades individuais em gramas de cada produto:

- $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4 = 1 \text{ mol} \times 327,57456 \text{ g/mol} = 327,57 \text{ g}$
- $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 12 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol} = 720,72 \text{ g}$

Logo se tem que a quantidade em gramas de reagente total (RT) para produzir a  $\text{ZrO}_2$  por reação de combustão foi:  $[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4] + [(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 1048,29 \text{ g}$

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 reagente  $\text{RT} = 1049,29 \text{ g}$ , 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, produzindo deste modo apenas 5,68 g de  $\text{ZrO}_2$  em média, foi então necessário reduzir ar 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 3,45 g de produto por bateladas.

A zircônia comercial utilizada nessa pesquisa foi produzida e fornecida pela empresa Saint-Gobain ZirPro, localizada na França, EUA e China. Esta empresa é líder mundial na fabricação do óxido de zircônio por mais de 30 anos, especialista em materiais a base de zircônia para aplicações industriais.

Na empresa Saint-Gobain ZirPro existem três processos na obtenção da zircônia comercial:

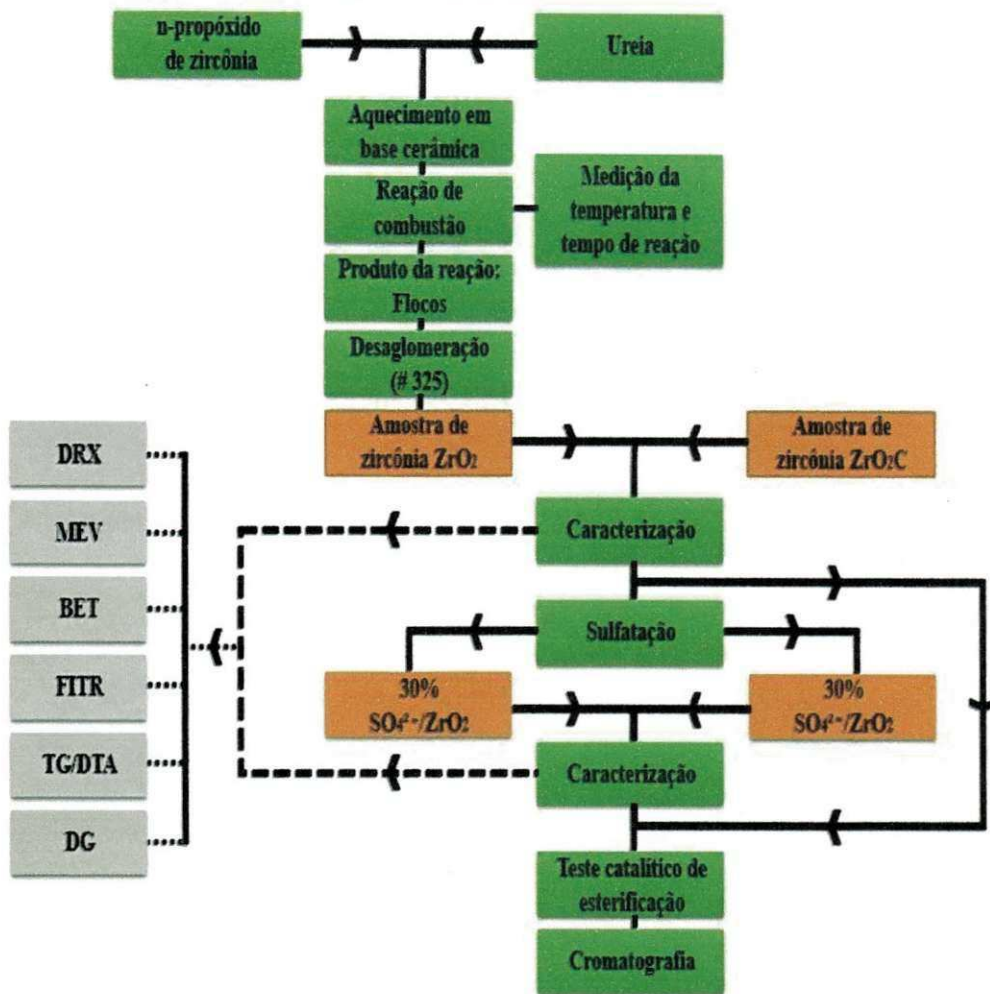
- Fusão e redução de silicato de zircônio (areia de zircão): fundição de pó de zircônia;
- Processo original baseada na fusão de areia de zircônio e tratamentos químicos: zircônia térmica;
- Processos químicos de oxiclreto de zircônio (ZOC): pós de zircônia química e hidratos de zircônia ou hidróxidos.

A Figura 12 ilustra o fluxograma da metodologia utilizada na síntese de combustão da zircônia  $ZrO_2$ , uso da  $ZrO_2C$  comercial, sulfatação, as caracterizações e a obtenção do biodiesel por reação de esterificação.

A zircônia obtida por reação de combustão e a zircônia comercial foram desaglomeradas com auxílio de almofariz e peneirados em peneira 325 mesh (44  $\mu\text{m}$ ), e posteriormente foram sulfatadas. As amostras de zircônia antes e após a sulfatação foram caracterizadas.



Figura 12 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

### 3.2.2 Tempo e Temperatura de Reação

A temperatura da reação de combustão foi medida por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), de forma que a temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição, *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 medida em média 340 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de  $250^\circ\text{C}$  a  $1700^\circ\text{C}$ , e o mesmo registra

automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido com um cronômetro digital (marca Technos).

De acordo com Zhang (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.

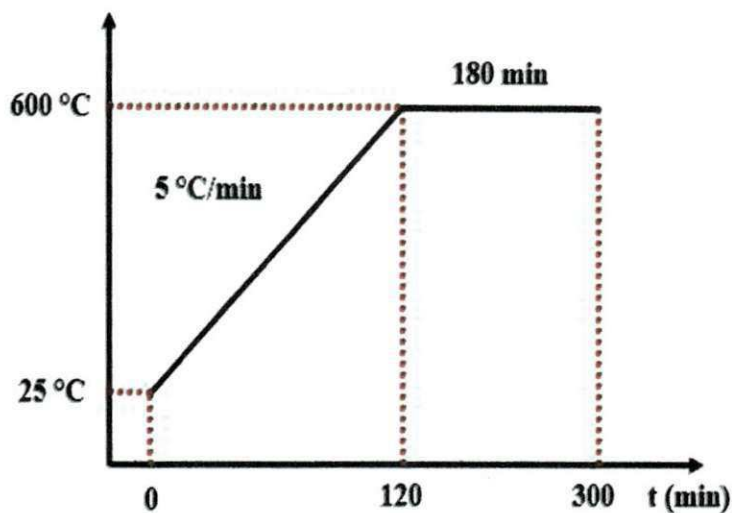
Segundo Costa et al., (2009), estes parâmetros são diretamente dependentes de vários fatores como a exemplo, o tipo de precursor utilizado, o tipo de recipiente, a fonte de aquecimento externo e a quantidade e o tipo de combustível utilizado durante a síntese por reação de combustão, e que estes fatores 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. 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.

### 3.2.3 Sulfatação

A sulfatação da  $ZrO_2C$  e 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 a 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  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Transcorrido este período, realizou-se a mistura da  $ZrO_2$  com o sulfato de amônia  $((NH_4)_2SO_4 - \text{Vetec})$  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 por cerca de 20 minutos, sendo que ao sistema foi adicionado água deionizada, cerca de 0,20 mL.

Ao término deste procedimento, a mistura foi seca em estufa a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  para, posteriormente, ser calcinada em forno mufla a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , conforme descrito na Figura 13.

Figura 13 - Gráfico do controle de aquecimento em relação ao tempo em forno mulfla.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito das amostras obtidas por reação de combustão e a amostra comercial foram determinados utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo XRD 6000, radiação CuK). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X ( $d_{111}$ ) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão), utilizando-se a equação de Scherrer (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, usando o software do programa da Shimadzu fornecido pelo fabricante. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras 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.

### 3.3.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial específica das amostras foi realizada 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 ASAP 2420, marca Micromeritics, do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados 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 ( $m^2/g$ ),  $\rho$  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 ( $\rho$ ) utilizada foi de  $5,606 g/cm^3$  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).

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

Os espectros de FTIR das composições foram coletadas em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro SHIMADZU SPECTRUM BX – Perkin Elmer, em comprimento de onda entre  $4000$  e  $500 cm^{-1}$ , com resolução de  $4 cm^{-1}$  e 20 varreduras.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar 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. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

### 3.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) das amostras foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando  $5 \pm 0,5$  mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de  $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura variando da ambiente a  $1000^\circ\text{C}$ , sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

### 3.3.6 Distribuição Granulométrica (DG)

Com a finalidade de se controlar a distribuição do tamanho de partículas das amostras em análise, foi utilizado a técnica de difração a Laser para realizar a caracterização. O equipamento utilizado foi o Mastersizer 2000 da Malvern Instruments. Este é um equipamento utilizado para medir a faixa granulométrica das partículas de uma amostra pela difração de raio Laser. A medida leva em consideração o tipo de dispersante utilizado, índice de refração do material e esfericidade das partículas. Os resultados obtidos são tratados matematicamente pelo software do equipamento com base em modelos que consideram os fatores citados para realização do cálculo (Wagner, 2007). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

Foi utilizado também o equipamento que se mede a granulometria na faixa de  $0,3 \text{ nm}$  a  $8 \text{ }\mu\text{m}$  no analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific). O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. 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 laboratório de síntese de materiais cerâmicos (LabSMaC) da 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 de zircônia -  $ZrO_2$  (pura e sulfatada) será determinado por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio será realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

## 3.4 Testes Catalíticos

Para avaliação da atividade catalítica, as amostras 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 (75 % de óleo algodão e 15 % de ácido oleico). As condições reacionais para síntese do biodiesel estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4** – Condição reacional utilizada na esterificação do óleo de algodão em presença de etanol.

<b>Velocidade de agitação (RPM)</b>	<b>Temperatura (° C)</b>	<b>Quantidade de catalisador (%)</b>	<b>Relação óleo/álcool</b>	<b>Tempo de reação (h)</b>
1000	180	2	1:12	3

Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG e foram conduzido 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. A agitação e o aquecimento do sistema foram promovidos por uma placa de aquecimento e agitação magnética, conforme Figura 14.

**Figura 14** - Reator de aço inox de alta pressão utilizado nas reações de esterificação.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

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. Finalizada a lavagem o produto reacional foi encaminhado a uma centrifugação por 10 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.

#### 3.4.1 Caracterizações do Biodiesel

Os produtos obtidos na reação de esterificação foram analisados em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária VarianSelect Biodiesel Glycerides + RG (Ultimetal) (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm), como ilustrado na Figura 15, do LabSMaC da UAEMA/UFCG. A temperatura



inicial para a injeção foi de 100 °C e a do forno foi de 180 °C. O detector opera na temperatura de 380 °C.

**Figura 15** - Fotografia do Cromatógrafo a Gás.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

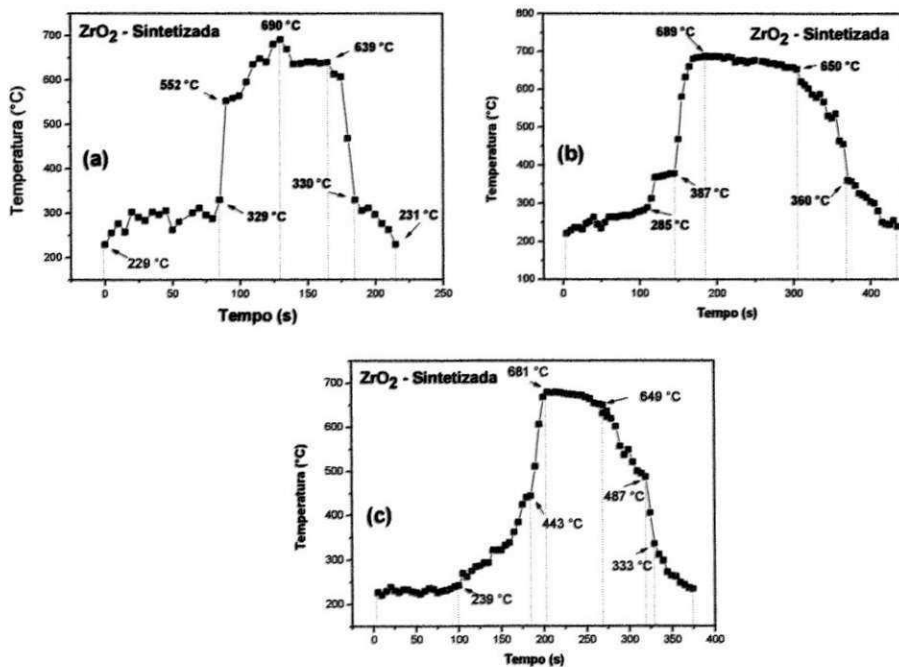
As amostras foram pesadas (cerca de 50 mg) em frasco de 10 mL e posteriormente diluídas com n-hexano 97% padrão UV/HPLC. Logo em seguida injetadas, com auxílio de uma microseringa de 1 µL (microlitro) da solução preparada (amostras + solvente).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Tempo e Temperatura de Reação

Na Figura 16 encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da  $ZrO_2$ . As reações de combustão foram feitas em triplicata, de modo a se avaliar a variação da temperatura e o tempo de combustão. Feita as três reações, o produto de cada reação foi misturado para formar uma só amostra.

**Figura 16** - Variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da  $ZrO_2$  em três triplicatas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Verifica-se na Figura 16a que nos primeiros segundos de reação ocorreu uma oscilação na temperatura até os 84 segundos, atingido valor de temperatura de 329 °C. A partir deste tempo, observa-se uma subida brusca da temperatura atingindo o valor máximo de 690 °C em aproximadamente 131 s de reação. Seguidamente a temperatura cai bruscamente até cessar a chama em 216 s. Então, calculando-se pelo gráfico o tempo de chama foi de 130 s, considerando-se o momento que inicia a chama em 84 s e o momento em que ela cessa em 216 s

Na Figura 16b, observa-se também uma oscilação na temperatura até 142 s de reação, onde foi marcada uma temperatura de 387 °C. Logo após ocorreu uma subida brusca na temperatura, atingindo o valor máximo de 689 °C em 177 s de reação, mantendo-se praticamente constante até aproximadamente 300 s, onde se obteve uma temperatura de 650 °C. Em seguida houve dois eventos de queda até cessar a chama. O primeiro evento em aproximadamente 365 s ( $T = 360$  °C) e o segundo até desligar o pirômetro. Então, com os dados relatados, obteve-se uma chama de 290 s em uma reação que durou 431 s.

Por intermédio da Figura 16c, observou-se que a temperatura manteve-se praticamente constante entre 4,68 e 100 s de reação. A partir daí até 184 s, ocorreu uma oscilação na temperatura, passando de 239 a 433 °C antes da combustão, diferenciando-se um pouco das demais (Figuras 16a e 16b). No intervalo entre 184 e 203 s aconteceu uma oscilação mais acentuada na variação de temperatura, atingindo o pico máximo de 681°C. Seguidamente houve quatro quedas na temperatura até cessar a reação por completa. A primeira queda de temperatura se deu entre 203 e 270 s, de forma leve, para 649 °C. A segunda foi verificada entre 270 e 320 s, de forma intensa, para 487 °C. A terceira queda se deu entre 320 e 340 s, também de forma brusca, onde atingiu uma temperatura de 333 °C. Finalmente, a partir daí continuou em queda até o fim da reação. Então, o tempo de chama foi de 191 s em uma reação que durou 374 s.

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 brandas, inferiores a 700 °C.

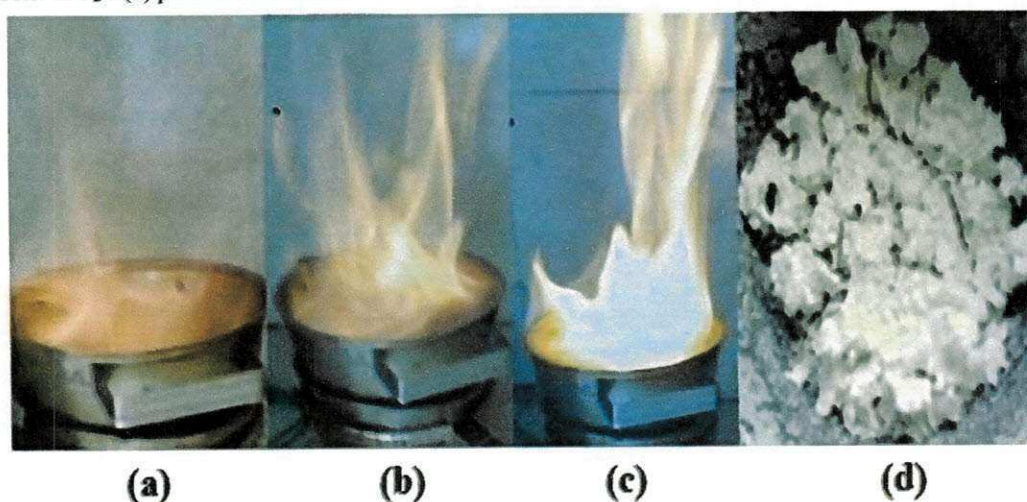
Ainda, durante a reação de combustão foi observado por intermédio da Figura 17, uma variação na tonalidade da cor da chama, em que esta variou de um amarelo alaranjado escuro, (Figura 17a), até um amarelo mais esbranquiçado, quando a chama se tornou mais intensa, conforme pode ser observado na Figura 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.

Almeida et al., (2010), quando estudaram o efeito dos combustíveis na síntese do  $\text{TiO}_2$ , observaram semelhantemente que houve uma mudança na coloração da chama e um aumento na sua intensidade em consequência de temperaturas mais elevadas desenvolvidas durante a síntese.

Brukál e Schwartz (2001) descreveram que a cor laranja e a cor amarela observadas numa chama, são produzidas pela luz emitente a partir de partículas de carbono incandescente de fuligem dentro da chama. Segundo os autores, para eliminar essa fuligem, as partículas de carbono devem queimar em um ritmo mais rápido do que é produzido.

**Figura 17** - Fotografias: (a, b, c) coloração e intensidade da chama experimental de combustão para se obter  $\text{ZrO}_2$  e (d) produto final obtido.



Fonte: elaborada pelo autor, 2013.

Na Tabela 5, encontram-se as características observadas durante as reações em triplicata da síntese de combustão, tais como, a cor da chama, o tempo da chama, a temperatura máxima da chama, o tempo total da reação, presença de gás, aspecto e cor do produto produzido.



Tabela 5 – Cor, tempo e temperatura de reação e formato do pó de ZrO<sub>2</sub>.

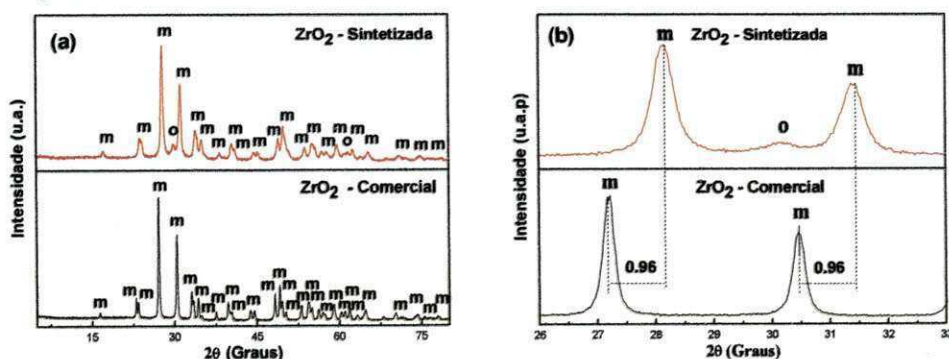
Caraterísticas observadas durante a reação de combustão	
Cor da chama	Amarela
Média dos tempos da chama	204 s
Média das temperaturas máximas da chama	687°C
Média dos tempos totais das reações	340 s
Gás	Quase inexistente
Aspecto	Flocos
Cor	Branco

Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

#### 4.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de ZrO<sub>2</sub> sintetizada e comercial. Pode-se observar que a ZrO<sub>2</sub> sintetizada mostrou a formação da fase majoritária monoclinica (ficha JCPDF 65-2357) com traço da fase ortorrômbica (ficha JCPDF 79-1796), com tamanho de cristalito 16 nm e cristalinidade 57 %. A amostra denominada de ZrO<sub>2</sub> comercial foi identificada apenas a fase única monoclinica com tamanho de cristalito 39 nm e cristalinidade de 86 %.

Figura 18 - (a) DRX para as amostras de ZrO<sub>2</sub> sintetizada e comercial, (b) ampliação do DRX na faixa de 26 a 33 graus.



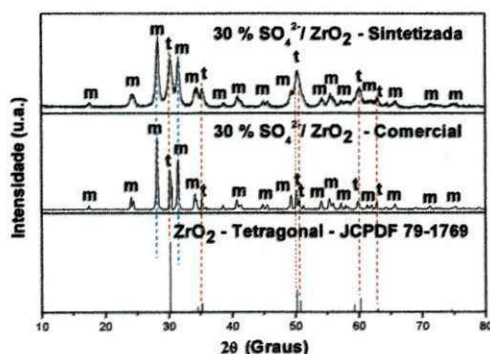
Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Comparando os espectros de DRX na Figura 18a entre si, observa-se que a ZrO<sub>2</sub> sintetizada possui picos com uma maior largura basal e um deslocamento nos picos de difração, quando comparado com a largura basal dos picos de difração da ZrO<sub>2</sub> comercial. O deslocamento observado foi em torno de 0,96° para ângulos maiores, conforme pode ser visto mais evidente no espectro ampliado na Figura 18b e que pode estar relacionado

ao surgimento de uma segunda fase metaestável da  $ZrO_2$  ortorrômbica durante a reação de combustão. Na ampliação fica também evidenciada a presença de traços da fase ortorrômbica, entre os dois picos principais da  $ZrO_2$  sintetizada, o que indica uma transição de fase metaestável entre a zircônia monoclinica e tetragonal, o que não foi observado para a  $ZrO_2$  comercial.

Na Figura 19 temos os difratogramas de raios X para as amostras de  $ZrO_2$  sulfatadas ( $ZrO_2C$  e  $ZrO_2$ ), em que foi verificado o surgimento de traços da fase tetragonal (ficha JCPDF 79-1769), típica para a  $ZrO_2$ , com a permanência da fase majoritária monoclinica. A fase de transição ortorrômbica não mais apareceu na  $ZrO_2$  sintetizada, quando a mesma sofre sulfatação. Por outro lado,  $ZrO_2$  comercial, que antes apresentava apenas a fase monoclinica, após sulfatação apresentou os traços da  $ZrO_2$  tetragonal nos difratogramas de raios X.

**Figura 19** - DRX para as amostras sulfatadas  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial e sintetizada.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Esta mudança na estrutura das amostras de  $ZrO_2$  após sulfatação foi consequência da temperatura de calcinação de 600 °C por 3 horas utilizada para sulfatação, pois esta energia térmica é suficiente para prover a mudança estrutural e crescimento dos cristais na amostras de  $ZrO_2$ , seja a sintetizada como a comercial. A literatura (Trolliard et al., 2007; Trubelja et al., 2010; Lião et al., 2011), reporta que entre a transição de fase da  $ZrO_2$  monoclinica para tetragonal pode ocorrer o surgimento de uma faz metaestável que é a fase tetragonal e que estas transições de fases são influenciadas pelas condições do método de síntese utilizado e a sulfatação das amostras de  $ZrO_2$ .

Na comparação dos espectros de DRX na Figura 18, também fica evidenciado que a  $ZrO_2$  sintetizada e sulfatada com 30 % de  $SO_4^{2-}$ , também apresenta picos com uma maior

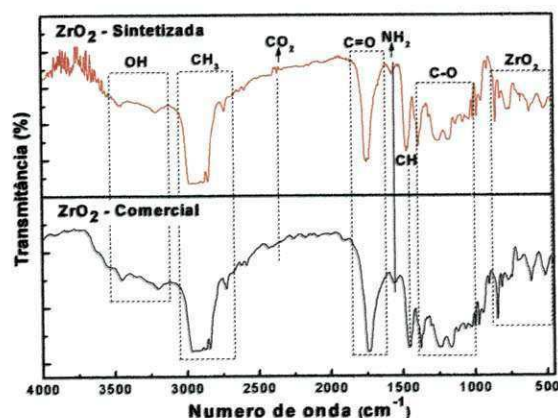
largura basal do que a  $ZrO_2$  comercial com o mesmo teor de surfactante, mas sem deslocamento nos picos de difração, como ocorre nas  $ZrO_2$  sintetizada e comercial sem sulfatação da Figura 18a e b. Os tamanhos de cristalitos e cristalinidades resultaram em uma diminuição dos seus valores com a sulfatação, apresentando tamanho de cristalito 15,85 nm e cristalinidade 44,14 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e tamanho de cristalito 26,76 nm e cristalinidade 67,04 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial. A fase tetragonal após a sulfatação também foi relatado por LIÃO et al., (2011) ao preparar fibras de  $ZrO_2$  sulfatada, segundo os seus relatos essa fase foi observada entre as temperaturas de 500 e 600 °C.

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

A Figura 20 apresenta o espectro vibracional de infravermelho da  $ZrO_2$  sintetizada e comercial. Verifica-se duas bandas de adsorções entre 3200 e 2700  $cm^{-1}$  que podem ser atribuídas aos estiramentos de O-H das moléculas de água adsorvidas. Estas mesmas bandas de adsorções atribuída a presença de O-H também foram reportadas por Rahulan et al. (2013), quando estudaram a síntese de nanopartículas de  $ZrO_2$  pelo método de precipitação química.

Os picos agudos em torno de 1452  $cm^{-1}$  e entre 2700 – 3000  $cm^{-1}$  são atribuídos às bandas vibracionais de alongamentos das cadeias de hidrocarbonetos CH e  $CH_3$ . Estes mesmos grupamentos foram observados por Baciú et al., (2012) e Singh et al., (2012) quando estudaram a estabilização da  $ZrO_2$  usando NaOH e  $Y_2O_3$  como estabilizantes.

Figura 20 - FTIR da  $ZrO_2$  como sintetizada por reação de sintetizada e da comercial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.



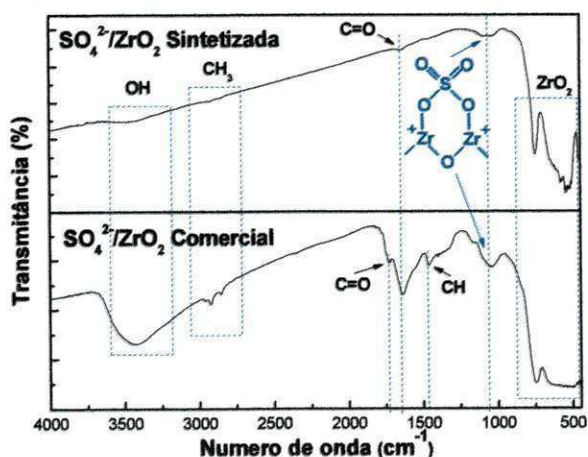
A banda em torno de  $2340\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos de  $\text{CO}_2$  devido a decomposição do precursor isopróximo de zircônio ( $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ), banda esta que também foi reportada por Hardy et al., (2008) quando utilizou também o precursor  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  para síntese da  $\text{ZrO}_2$  pelo método sol-gel.

As bandas em torno de  $1567\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração e deformação de  $\text{NH}_2$  (resquício de ureia no caso da sintetização) e vibração de alongamento de  $\text{C}=\text{O}$ . As bandas entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são características de alongamentos vibracionais de  $\text{C}-\text{O}$  e as bandas localizadas em torno de  $800 - 500\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao  $\text{Zr}-\text{O}_2-\text{Zr}$  e assimetria  $\text{Zr}-\text{O}$  modos de estiramento, o que confirma a formação de fases  $\text{ZrO}_2$ .

Todas estas bandas foram relatadas por Singh et al., (2012), Mohebbi et al., (2008), Grzebielucka et al., (2010) e Kumar et al., (2012), quando reportaram a síntese da  $\text{ZrO}_2$  pelos métodos de síntese de combustão, Pechini e sulfatação, respectivamente.

Na Figura 21 encontra-se apresentado o espectro vibracional de infravermelho das zircônias sulfatadas ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ). Semelhantemente à análise feita na Figura 20, observa-se uma banda aguda de adsorção entre  $3200$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  que se pode atribuir ao estiramento de  $\text{O}-\text{H}$  das moléculas de água adsorvidas. Outros dois pequenos picos entre  $2700$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às bandas vibracionais da cadeia de hidrocarbonetos  $\text{CH}_3$ . As bandas em torno de  $1736$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$  corresponde à banda de alongamento de  $\text{C}=\text{O}$ , enquanto a banda em torno de  $1466\text{ cm}^{-1}$  refere-se à vibração de mais um hidrocarboneto  $\text{CH}$ .

Figura 21 - FTIR das zircônias sulfatadas  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  sintetizada e comercial.



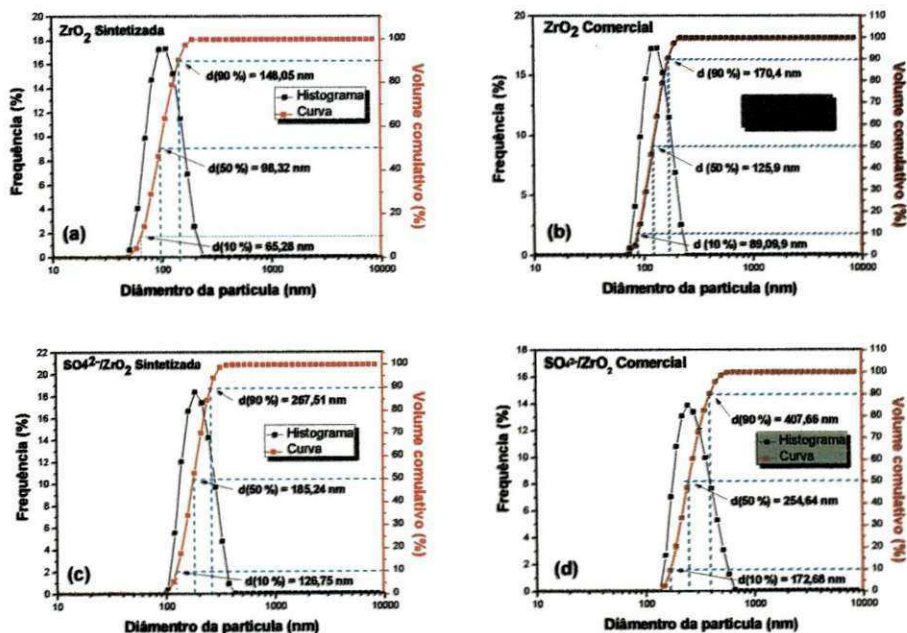
Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Segundo Heshmatpour e Aghakhanpou (2012), em seu estudo sobre a zircônia sulfatada pela rota sol-gel, eles atribuíram que os picos entre  $1000$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  são bandas de vibrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  das zircônias sulfatadas. Já as bandas localizadas em torno de  $800 - 500\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao  $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$  e assimetria  $\text{Zr-O}$  modos de estiramento, o que confirma a formação de fases  $\text{ZrO}_2$ , conforme já mencionado anteriormente na Figura 20.

#### 4.4 Distribuição Granulométrica (DG)

Mediante a Figura 22 é possível observar a distribuição do tamanho dos diâmetros esféricos das partículas das amostras de  $\text{ZrO}_2$  sintetizada, comercial e sulfatadas com  $\text{SO}_4^{2-}$  na faixa de  $10$  a  $10.000\text{ nm}$ . Observa-se que para todas as amostras apresentam um comportamento simétrico e monomodal. A amostra comercial apresentou a distribuição de partículas mais estreita (Figura 22b), enquanto que a amostra comercial sulfatada apresentou a distribuição de partículas mais larga (Figura 22d). Com relação ao tamanho mediano das partículas  $D(50\%)$  se evidencia sempre um tamanho maior para a amostra comercial, seja ela pura ou sulfatada.

**Figura 22** - Análise granulométrica para as amostras de  $\text{ZrO}_2$ : (a)  $\text{ZrO}_2$  sintetizada, (b)  $\text{ZrO}_2$  comercial, (c)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  sintetizada e (d)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  comercial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

A Tabela 6, mostra os resultados das distribuições granulométrica das ZrO<sub>2</sub> sintetizada, comercial e sulfatadas, em que a faixa de distribuição para ambas se estende de 10 nm até aproximadamente 10.000 nm. Nessa faixa de distribuição foi possível observar que ocorreu uma variação no diâmetro do tamanho de partícula bastante considerável se tomarmos como referência as ZrO<sub>2</sub> sintetizada (Figura 22a) e comercial (Figura 22b).

De acordo com os resultados descritos na Tabela 6, observa-se que o tamanho dos diâmetros das partículas sofre uma variação crescente desde o início a D (10 %) até D (90 %). Verifica-se pela variação do tamanho médio dos diâmetros de partículas (TMP), que a ZrO<sub>2</sub> sintetizada teve um crescimento de 47,61 % em relação a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> sintetizada. A ZrO<sub>2</sub> comercial o crescimento no tamanho médio dos diâmetros de partículas foi de 54,89 %. Isto pode ser justificado pelo fato do sulfato adentrar nos espaços entre os poros, adsorvendo na superfície da partícula. Além disso, a calcinação também influenciou no tamanho de partículas durante o processo de sulfatação de cada amostra de ZrO<sub>2</sub>. Como consequência de tudo isso, tem-se áreas superficiais e volumes de poros menores, conforme foi descrito na Tabela 6 do BET.

**Tabela 6** - Amostras de zircônias e os valores de diâmetro a 10%, 50 %, 90 % e tamanho médio dos diâmetros de partículas (MDP).

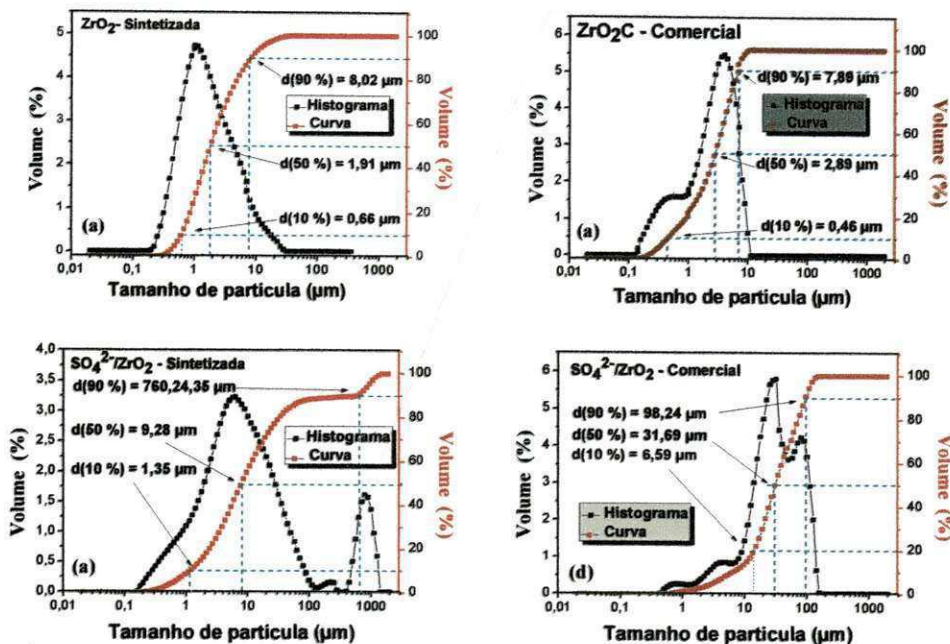
<b>Amostras analisadas</b>	<b>D(10 %) nm</b>	<b>D (50 %) nm</b>	<b>D (90 %) nm</b>	<b>MDP nm</b>
ZrO <sub>2</sub> - Sintetizada	65,28	98,32	148,05	105,96
ZrO <sub>2</sub> - Comercial	89,09	125,90	170,40	132,03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -Sintetizada	128,76	185,24	287,61	196,53
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> - Sintetizada	172,68	254,64	407,66	272,76

Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

A Figura 23 apresenta o histograma e a curva da distribuição granulométrica da ZrO<sub>2</sub> sintetizada, comercial e sulfatadas mostrando que a faixa de distribuição para ambas as zircônias se estende de 0,02 µm até aproximadamente 300 µm. Nesta faixa de tamanho as partículas estão aglomeradas.



Figura 23 - Histograma e curva de distribuição granulométrica para a  $ZrO_2$  (a) sintetizada e (b) comercial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Para a  $ZrO_2$  sintetizada da Tabela 7, observa-se aglomerados de partículas com distribuição larga, monomodal e assimétrica. O tamanho de diâmetro mediano D (50%) foi de 1,91  $\mu m$ , D (10 %) de 0,64  $\mu m$  e D (90 %) de 8,66  $\mu m$ , com tamanho médio de aglomerados de partículas de 3,68  $\mu m$ . Para a  $ZrO_2$  comercial, observa-se uma distribuição de aglomerados estreita, bimodal e assimétrica. O tamanho de diâmetro mediano D (50 %) foi de 3,62  $\mu m$ , D (10 %) de 0,52  $\mu m$  e D90 % de 9,03  $\mu m$ , com tamanho médio de aglomerados de partículas de 4,26  $\mu m$ .

Para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada, evidenciamos uma distribuição de aglomerados larga, trimodal e assimétrica, com tamanho de diâmetro mediano de D (50 %) de 9,03  $\mu m$ , D (10 %) de 1,35  $\mu m$ , D (90 %) de 760  $\mu m$  e tamanho médio de aglomerados de partículas de 143,94  $\mu m$ . Por fim tem-se a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial, que evidencia uma distribuição de alongamento estreita, tetramodal e assimétrica. O seu tamanho de diâmetro mediano D (50 %) foi de 31,69  $\mu m$ , D (10 %) de 6,59  $\mu m$ , D (90 %) de 98,24  $\mu m$  e com tamanho médio de aglomerados de partículas de 43,44  $\mu m$ .

Comparando as amostras entre si, observa-se que a amostra comercial apresentou uma distribuição mais estreita com um tamanho médio de aglomerados 13,62 % maior que a  $ZrO_2$  sintetizada.

**Tabela 7** - Amostras de zircônias e os valores da distribuição de aglomerados a 10 %, 50 %, 90 % e tamanho médio de aglomerados de partículas – D (4,3).

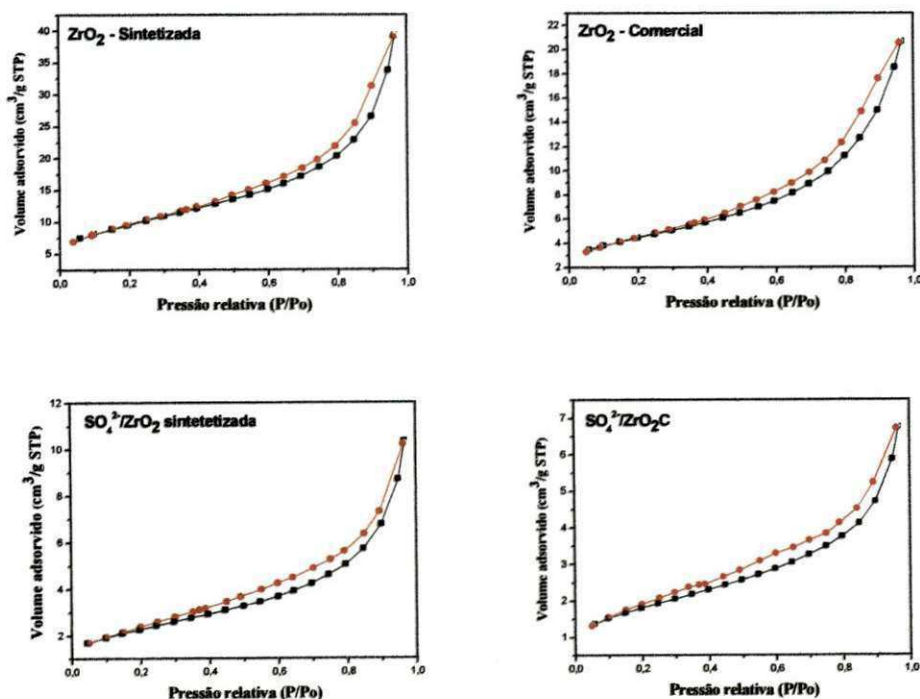
Amostras analisadas	D (10 %) nm	D (50 %) nm	D (90 %) nm	D(4,3) nm
ZrO <sub>2</sub> - Sintetizada	0,64	1,91	8,66	3,68
ZrO <sub>2</sub> - Comercial	0,52	3,62	9,03	4,26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -Sintetizada	1,35	9,28	760,24	143,94
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> - Cintetizada	6,59	31,69	98,24	43,44

Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

#### 4.5 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Na Figura 24 encontra-se ilustrado as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> como resultado da caracterização textural das amostras de ZrO<sub>2</sub> como sintetizada e comercial, cuja temperatura máxima de combustão alcançada foi 690°C.

**Figura 24** Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de ZrO<sub>2</sub>: (a) sintetizada, (b) comercial, (c) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> sintetizada e (d) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> comercial



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as isotermas de adsorção/dessorção das amostras são compatíveis com o modelo tipo IV com “loop” de histerese do tipo H1 - encontrados em materiais cujos poros são regulares, segundo a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (PATEL et al., 2013; KOEKKOEK et al., 2012, ROUQUEROL et al., 1999).

Foi reportado por Andreão et al., (2010), que as isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos e que a histerese do tipo H1 está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados de partículas esféricas de tamanho uniforme, referenciado para isso a nomenclatura da IUPAC (IUPAC, 1976).

A Tabela 8 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 sintetizada e comercial, bem como as sulfatadas  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e comercial. Pode-se observar que a maior área superficial específica foi obtida para a  $ZrO_2$  sintetizada por reação de combustão, sendo 50% maior que a área superficial da  $ZrO_2$  comercial (fornecida pela empresa Saint-Gobain ZirPro), 72 % maior que a área superficial da  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  (sintetizada) e por fim 78 % maior que a área superficial da  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial (fornecida pela empresa Saint-Gobain ZirPro).

Os resultados de tamanho de partículas evidenciam que a amostra sintetizada por reação de combustão, apresentou tamanho de partícula 51 % menor que o tamanho de partícula da  $ZrO_2$  comercial, 72 % menor que o tamanho de partícula da  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  (sintetizada) e 80 % menor que o tamanho de partícula da  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  (comercial). Essa diferença tão grande no tamanho de partícula pode estar relacionada ao método de obtenção de cada zircônia, pois enquanto uma foi produzida pelo método de combustão, a outra 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 baseada na fusão de areia de zircônio e tratamentos químicos e por fim processos químicos de oxiclreto 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  $SO_4^{2-}$  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.



**Tabela 8** - Valores de área superficial específica (SBET), tamanho de partícula (DBET), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) das amostras de ZrO<sub>2</sub>, sintetizadas por reação de combustão e comercial.

Amostras	SBET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	DBET* (nm)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>P</sub> (nm)	T <sub>C</sub> ** (nm)	DBET/T <sub>C</sub> **
ZrO <sub>2</sub>	35,57	30	0,058	3,82	16,00	1,87
ZrO <sub>2</sub> C	17,59	61	0,031	3,84	39,00	1,56
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	9,91	108	0,015	2,36	15,85	6,81
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> C	7,77	149	0,010	2,46	26,76	5,57

\*DBET calculados a partir dos dados da área superficial, \*T<sub>C</sub> = Tamanho de cristalito.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

Os valores do tamanho de partícula estão em concordância com os resultados obtidos para tamanho de cristalito, pois tamanho de partícula menor significa uma área superficial maior. Com relação aos resultados de tamanho de partícula/tamanho de cristalito (DBET/T<sub>C</sub>), observou-se um pequeno aumento referentes às ZrO<sub>2</sub> 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 8 que os diâmetros das amostras apresentaram característica de um material com mesoporosidade, isto é, o diâmetro das amostras se localiza no intervalo de 2 a 50 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).

#### 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

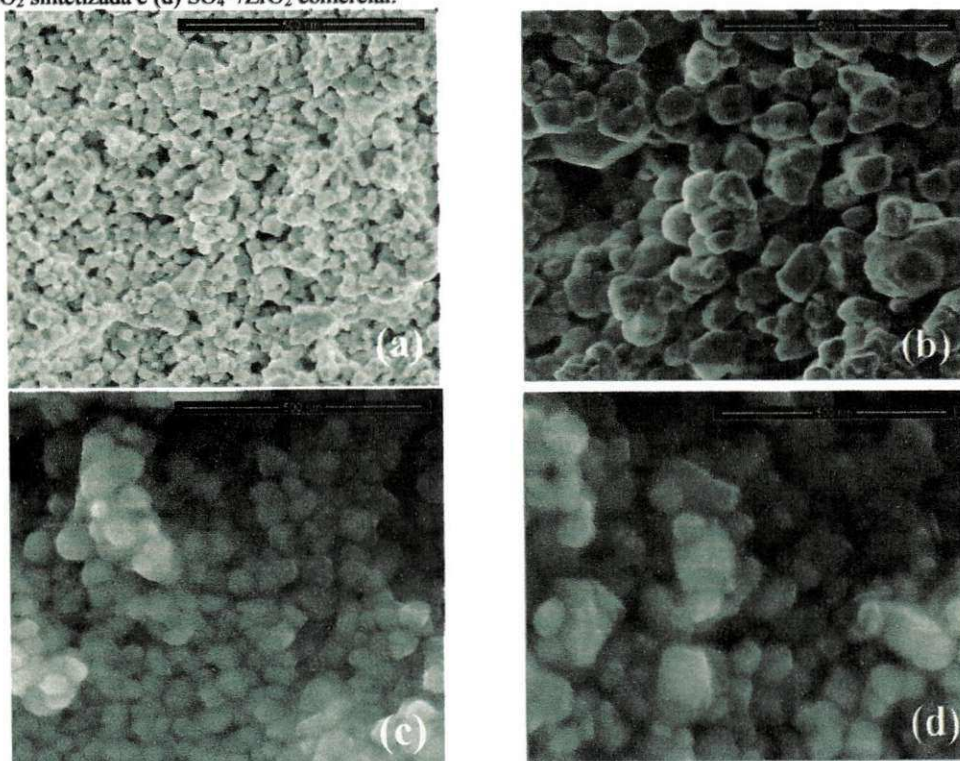
A Figura 25 apresenta as micrografias para as amostras da ZrO<sub>2</sub> sintetizada, comercial, sintetizada sulfatada e comercial sulfatada. Para ambas as amostras verificou-se morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente esférico. Mediante a Figura 25a, verifica-se que a ZrO<sub>2</sub> sintetizada apresentou uma morfologia constituída de partículas com tamanho variando entre 7,8 e 70,3 nm, com tamanho médio de 42,1 nm. Enquanto que para a ZrO<sub>2</sub> comercial, Figura 25b, observa-se uma morfologia formada por partículas de tamanhos maiores, variando entre 46,9 e 117,2, com tamanho médio de 72,2 nm.



Comparando a morfologia das amostras entre si verifica-se que a  $ZrO_2$  sintetizada apresentou um tamanho de partícula médio de 41,69 % inferior ao tamanho de partícula médio da  $ZrO_2$  comercial. Isto evidencia a eficiência da síntese de reação de combustão na produção em bateladas de 15g de nanopartículas de  $ZrO_2$ .

Para as amostras sulfatadas ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e comercial), representadas nas Figuras 25c e 25d, observa-se morfologia com partículas esféricas, semelhantemente a amostra de  $ZrO_2$  não sulfatadas (Figura 25a e 25b), porém com partículas com menor porosidade interpartícula, o que pode estar relacionado ao íon  $SO_4^{2-}$  que adsorve sobre a superfície das partículas, reduzindo a porosidade interpartícula e o diâmetro dos poros. A Figura 25c, para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada, verifica-se uma morfologia constituída de partículas com tamanho variando entre 75 nm e 170 nm e tamanho médio de partículas de 113 nm. Para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial (Figura 25d), observa-se uma morfologia com partículas maiores que as demais (Figuras 25a, b e c), variando entre 80 e 210 nm e tamanho médio de 146 nm.

**Figura 25** - Micrografias para as amostras de  $ZrO_2$ : (a)  $ZrO_2$  sintetizada, (b)  $ZrO_2$  comercial, (c)  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e (d)  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial.

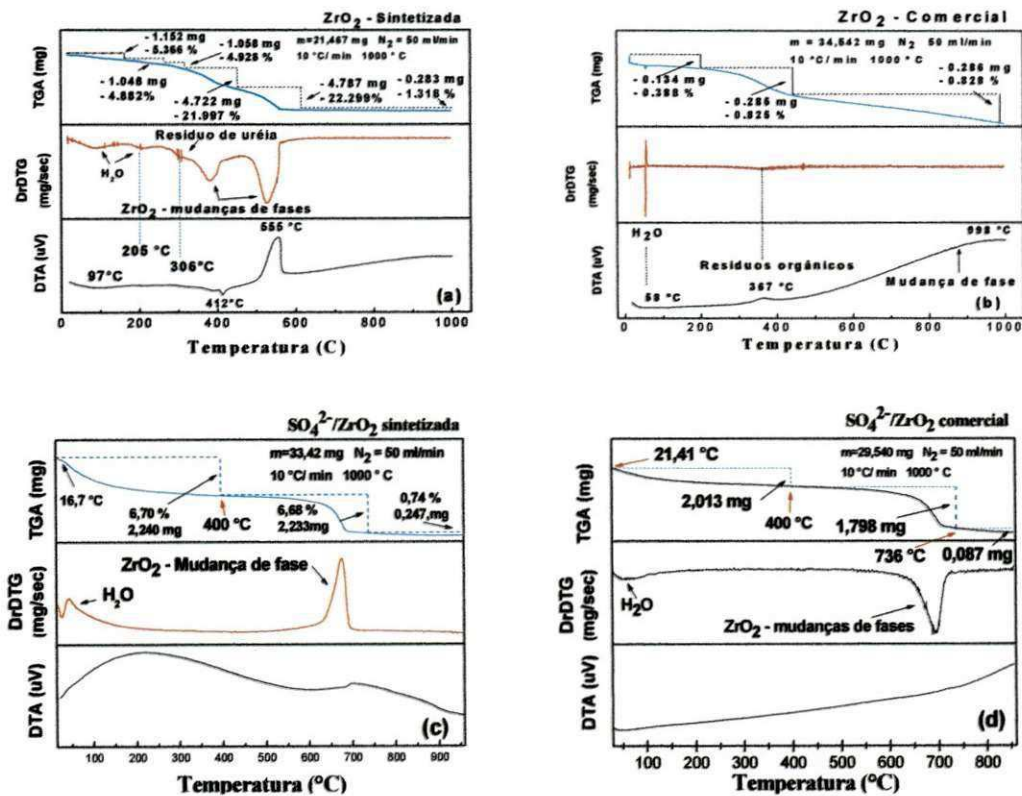


Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

#### 4.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 26 ilustra as curvas de DTG, DrTGA e DTA da  $ZrO_2$  sintetizada, comercial e sulfatadas. Mediante a Figura 26a, observa-se picos endotérmicos DTA – 97 °C e DrTGA – 205 °C correspondente a um somatório de perda de massa de 10,25 %, relacionado a perda de água fisicamente adsorvida, ou seja, a desidratação da amostra de  $ZrO_2$  que ocorreu durante o processo de aquecimento para a realização da análise térmica. O terceiro pico em torno de 306 °C (DrTGA) com perda de massa de 4,93 % pode ser atribuído a resíduos de ureia provenientes do processo de combustão, Chang et al., (2012) quando estudou o comportamento térmico da  $ZrO_2$  tetragonal, sintetizado por reação de acoplamento, também observou uma perda de massa em torno 300 °C o que atribuiu a decomposição de resíduos orgânicos presentes na composição do material.

**Figura 26** - Curvas de TGA, DrTGA e DTA: (a)  $ZrO_2$  sintetizada, (b) comercial, (c)  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e (d)  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial



Fonte: Elaboração do autor, 2013.

O pico endotérmico (em torno de 412 °C – DTA, com perda de massa de 21,23 %) e o pico exotérmico (em torno de 555 °C – DTA, perda de massa de 22,3 %) se devem a uma possível transformação de fase da ZrO<sub>2</sub>. Relacionando a Figura 26 (a) da análise térmica com a Figura 18 do DRX, pode-se concluir que se trata da transformação de parte da ZrO<sub>2</sub> monoclinica para traços de fase da ZrO<sub>2</sub> ortorrômbica. Esta constatação também foi relatada por Gao et al., (2013), Chang et al., (2012) e Patel et al., (2013), quando avaliaram a ZrO<sub>2</sub> sulfatada como catalisador em processo de análise do catalisador superácido, efeito da sulfatação da zircônia com a finalidade de obter fase tetragonal e na reação de esterificação para se obter biodiesel.

A Figura 26b ilustra as curvas TG/DrTGA/DTA da amostra de ZrO<sub>2</sub> comercial, ao qual passou por um tratamento térmico até uma temperatura de 1000 °C. Na curva de TG é possível observar uma perda de massa de 2,04 % durante todo o processo de aquecimento da análise térmica. De acordo com a Figura 22b é possível fazer uma análise dividida em três estágios. Onde o primeiro estágio representado por um pico endotérmico (DTA/DrTGA – 58 °C), com perda de massa de 0,388 % é correspondente à perda de água fisicamente adsorvida, o segundo e o terceiro estágio (DTA/DrTGA – 368 °C e DTA – 998 °C), considerados picos exotérmicos, estão relacionados a uma possível oxidação e decomposição de resíduos orgânicos (segundo pico) e a uma provável mudança de fase da ZrO<sub>2</sub> (terceiro pico). O mesmo comportamento também foi observado por Chang et al., (2012), quando estudou o comportamento térmico da sua ZrO<sub>2</sub> na fase tetragonal.

As Figuras 26c e d apresentam características muito semelhantes com relação as TGAs, com uma perda da massa bastante brusca entre 600 e 720 °C, o que pode estar relacionado a uma mudança de fase para ambas as ZrO<sub>2</sub> sulfatadas. Observa-se que a perda de massa nesse intervalo de temperatura foi de 2,233 mg para a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> sintetizada e de 1,798 mg para a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> comercial. Com relação as DrDTG é notório que ambos os picos evidenciam a perda de massa com o aumento da temperatura, mesmo um sendo endotérmico e o outro exotérmico. Quanto as DTAs, ambas podem ter sofrido alterações durante o período de análise, com possíveis ruídos ou falhas no manuseio do equipamento, evitando assim uma leitura mais representativa.

#### 4. 8 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 9 apresenta os percentuais de óxidos presentes nas amostras de  $ZrO_2$  como sintetizada, comercial e sulfatadas com  $SO_4^{2-}$ . Os resultados mostram valores diferenciados para as fases de  $ZrO_2$  presentes na mesma amostra, a exemplo de  $ZrO_2$  monoclinica, ortorrômbica e tetragonal.

As combinações de fases das  $ZrO_2$  monoclinica e tetragonal só ocorreram quando a zircônia foi sulfatada pelo  $SO_4^{2-}$ , fato que como já foi discutido anteriormente nos DRXs (Figura 18), e que está relacionado a possível variação de temperatura de calcinação, durante a sulfatação, que acabou levando a transformação para a fase tetragonal, que substituiu a fase transitória ortorrômbica, presenciada na  $ZrO_2$  quando sintetizada. Quando a presença do  $SO_3$  foi devido a sulfatação com 38 % de  $(NH_4)_2SO_4$  na  $ZrO_2$  sintetizada como a comercial visando aumentar a acidez. Os demais óxidos  $SiO_2$  e  $HFO_2$  podem ser proveniente do próprio processo de obtenção de cada  $ZrO_2$ .

**Tabela 9** - Valores dos percentuais de óxidos presentes nas amostras de  $ZrO_2$ : sintetizada, comercial e sulfatadas.

Amostra	$ZrO_2$ (m)	$ZrO_2$ (o)	$ZrO_2$ (t)	$SO_3$	$SiO_2$	$HFO_2$
$ZrO_{2sintetizada}$	57,03 %	37,10 %	–	–	0,21 %	0,76 %
$ZrO_{2Comercial}$	93,79 %	–	–	–	0,55 %	0,66 %
$SO_4^{2-}$ / $ZrO_{2sintetizada}$	61,15 %	–	32,74 %	–	5,41 %	0,68 %
$SO_4^{2-}$ / $ZrO_{2comercial}$	56,88 %	–	33,22 %	5,76 %	3,45 %	0,687 %

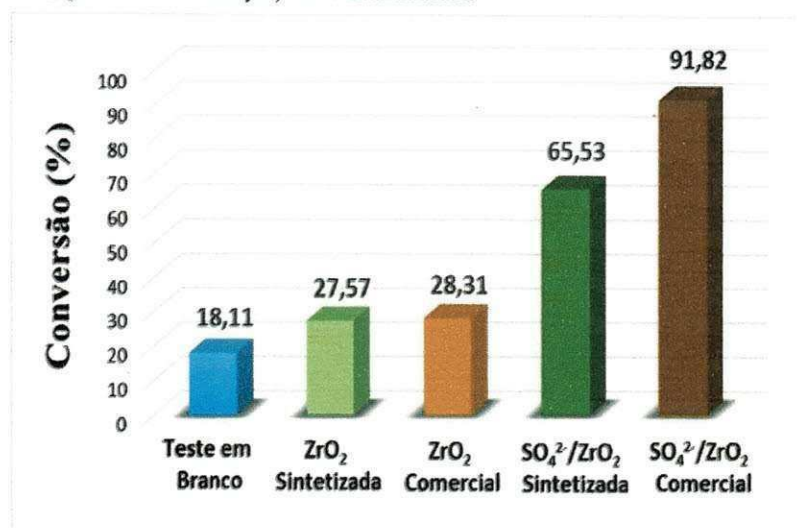
Fonte: Elaboração do autor, 2013.

#### 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  $ZrO_2$  (sintetizada, comercial, sintetizada sulfatada e comercial sulfatada) com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico, antes e pós sulfatação. A Figura 27 ilustra os resultados alcançados mediante a utilização das amostras estudadas como catalisadores na reação de esterificação com o óleo de algodão.



**Figura 27** - Gráfico das médias de conversões em triplicata do éster etílico alcançado com o uso das amostras de  $ZrO_2$  (sem e com sulfatação) como catalisadores.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2013.

De acordo com a Figura 27, 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 a 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.

Através da Figura 27, evidenciamos que a amostra de  $ZrO_2$  sintetizada que possui maior área superficial e menor tamanho de partícula em relação a amostra de  $ZrO_2$  comercial (Tabela 6), apresentou um nível de conversões muito próximos a comercial (27% contra 28 %). Isto nos permite evidenciar, que a diferença de 49,45 % na área de superfície e o tipo de fases presentes nas amostras de zircônia sintetizada e comercial, não foi preponderante. As zircônias apresentaram uma elevação na conversão de ésteres, quando comparado com o valor de conversão obtido para o teste em branco.

As zircônias sulfatadas ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e comercial), segundo o método de Sun et al. (2005), mostraram um desempenho bastante favorável, atingindo percentuais na conversões de ésteres de 65 % para a  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sintetizada e 91 % na  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial. O teor de éster mais elevado da  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  comercial pode estar provavelmente relacionado a uma maior acidez dessa amostra, devido durante o processo de sulfatação, a calcinação promover uma maior transformação de fase da  $ZrO_2$

monoclínica para  $ZrO_2$  tetragonal, enquanto a  $ZrO_2$  sintetizada nestas mesmas condições favorece a uma menor transformação de fase da monoclínica para tetragonal devido a fase metaestável ortorrômbica presente na amostra. Assim, possivelmente a maior presença da fase tetragonal na  $ZrO_2$  comercial sulfatada pode ser a razão da maior acidez na amostras.

Esta constatação observada em relação a fase tetragonal favorecer uma maior acidez, também foi reportada por Patel et al., (2013), que afirmaram que o aumento da acidez de uma  $ZrO_2$  sulfatada pode estar relacionado a dois fatores: a formação da fase tetragonal e o aumento da acidez de Lewis da  $ZrO_2$  exercida pelo ânion sulfato durante a calcinação da  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ .



## **5 CONCLUSÃO**

- O método de síntese da reação de combustão se mostrou bastante eficaz, visto que foi possível se obter  $ZrO_2$  sintetizada por um processo rápido, econômico e bastante eficaz, usando ureia como combustível e recipiente com capacidade de produção de 15 gramas bateladas do produto.
- A amostra de  $ZrO_2$  comercial e sintetizada apresentaram características morfológicas estruturais diferenciadas. Em relação ao teor de éster, a comercial e sintetizada apresentaram a mesma faixa de conversão.
- O processo de sulfatação se mostrou eficaz, pois favoreceu a uma maior acidez das amostras, possibilitando valores de conversões maiores em relação as zircônias não sulfatadas.
- Ambas as amostras tiveram resultados promissores, entretanto a  $ZrO_2$  comercial foi mais favorável devido a sua maior acidez. Entretanto ambas as  $ZrO_2$  são promissoras para serem usadas como catalizadores na esterificação para a produção de biodiesel.

## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar o catalizador superácido  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  por meio da reação de combustão e compará-lo com o catalizador de  $\text{ZrO}_2$  sulfatado por via úmida.
- Realizar o planejamento experimental, visando avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar, óleo: álcool e catalizador) sobre variáveis dependentes (conversão).
- Estudar a reutilização do catalisador mais ativo na reação de esterificação etílica do óleo de algodão.
- Testar outros reagentes para sulfatar a  $\text{ZrO}_2$  e fazer a realização de testes catalíticos para esses novos catalisadores sulfatados.
- Testar outros métodos de sulfatação para a  $\text{ZrO}_2$  na esterificação com o óleo de soja.
- Avaliar o teor de água do etanol sobre a reação de esterificação com o catalisador.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- ALMEIDA, E. P.; COUTINHO, J. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Nanopowders of TiO<sub>2</sub> obtained by combustion reaction: effect of fuels. NSTI - Nanotech 2010. ISBN 978-1-4398-3401-5, vol. 1.
- ANDREÃO, P. S.; GIACOMINII, R. A.; STUMBO, A. M.; WALDMAN, W. R.; BRAZ FILHO, R. Utilização e recuperação e recuperação de sílica gel com nitrato de prata. **Química Nova**, v. 33 (1), p. 212-215, 2010.
- AÑEZ, R.; SIERRAALTA, A.; MARTORELL, G.; SAUTET, P. Stabilization of the (110) tetragonal zirconia surface by hydroxyl chemical transformation. **Surface Science**, v. 603, p.2526-2531, 2009.
- 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, p. 20-25, 2007.
- BACIU, D. E.; SIMITZIS, J.; GIANNAKOPOULOS, D. Synthesis and characterization of acrylic bone cement reinforced with zirconia-Bioceramic. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7 (4), p. 1779-1786, 2012.
- BOUDJENNAD, E.; CHAFI, Z.; OUAFAK, N.; OUHENIA, S.; KEGHOUCHE, N.; MINOT, C. Experimental and theoretical study of the Ni – (m-ZrO<sub>2</sub>) interaction. **Surface Science**, v. 606, p. 1208-1214, 2012.
- BRUKAL, C. E.; SCHWARTZ, R. The John Zink Combustion Handbook. 1<sup>o</sup> Ed. John Zink Company, LLC Tulsa, Oklahoma, 2000.
- CAMPOS, A.; CARMELIO, E.C. O Futuro da Indústria. Série Política Industrial, Tecnologia e de Comercio Exterior - 14 1<sup>o</sup> ed. MDIC-STI/IEL, p.49 – 66, Brasília-DF, 2006.
- CHANG, Y.; DONG, S.; WANG, H.; DU, K.; ZHU, Q.; LUO, P. Synthesis of monodisperse spherical nanometer ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders via the coupling route of w/o emulsion with area homogenous precipitation. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 527-531, 2012.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. The Tetragonal – Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92 (9), p. 1901 – 1920, 2009.
- 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**, v. 15, p. 388-392, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; PORTELA, F. A.; SILVA, V. J.; TORQUARTO, R. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; OLIVEIRA, J. B. L. Ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 10-17, ISSN 1809-8797, 2007.

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)**. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: Síntese por reação de combustão e sintetização. *Cerâmica*, v. 49, p. 133-140, 2003.

COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Embrapa Agroenergia, Documentos O7, ISSN 2177-4439, Brasília/DF, Setembro 2011.

DESHMANE, V. G.; ADEWURI, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ): Effects of different process parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, p. 88-100, 2012.

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

DOMINGOS, A. K. Produção de biodiesel via catálise heterogênea. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 2010.

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  $ZrO_2$  nanotube membranes via two-step anodization methods. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6217-6223, 2012.

FEDER, A.; ALCALÀ, J.; LLANES, J.; ANGLADA, M. Microstruture, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2955 – 2962, 2003.

FLEXOR, G.; KATO, K. Y.; LIMA, M. S.; ROCHA, B. N. Políticas públicas, dinâmica institucional e conflito de interesses: análise do programa nacional de produção e uso de biodiesel. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/FAPERJ, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

GAO, S.; CHEN, X., WANG, H., MO, J.; WU, Z.; LIU, Y.; WEN, X. Ceria supported on sulfated zirconia as a superacid catalyst for selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$ . **Journal of Colloid and Science**, v. 395, p. 515-521, 2013.

GEORGE, A. O.; PRAKASH, G. K. S., MOLNÁR, A, SOMMER, J. Superacid Chemistry. 2<sup>o</sup> Ed., Wiley, edited in the United States, 1985

GRZEBIELUCKA, E. C.; CHINELATTO, A. S. A; TEBCHERANI, S. M; CHINELLATTO, A. L. Synthesis and sintering of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powders using two Pechini-type gel routes. **Ceramics International**, v. 36, p. 1737 – 1742, 2010.

HARDY, A.; ELSHOCHT, S. V.; ADELMANN, C.; CONARD, T.; FRANQUET, A.; DOUBÉRT, O.; HAELDERMANS, I.; HAEN, J. D.; GENDT, S.; GAYMAX, M.; HEYNS, M.; OLIESLAEGER, M. D.; BAEL, M. K. V.; MULLENS, J. Aqueous solution-gel preparation of ultrathin ZrO<sub>2</sub> films for gate dielectric application. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 8343 – 8351, 2008.

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

HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 80-87, 2012.

HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; 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, p. 391-396, 2006.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and Flame*. v. 40, p. 71-79, 1981.

KANSEDO, J.; LEE, K. T. Transesterification of palm oil and crude sea mango (Cerberaodollam) 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. **Bioresour Technol**, v. 99 (9), p. 3439, 2008.

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

KOEKKOEK, A.J.J; VEEN, J.A.B.V; GERRTISEN, P.B; GILTAY, P; MAGUSIN, P.C.M.M; HENSEN, E.J.M. Brønsted acidity of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.151, p.34-43, 2012.

KUMAR, S.; SRIVASTAVA, C. V.; BADONI, R. P. Oxidative desulfurization by chromium promoted sulfated zirconia. **Fuel Processing Technology**, v. 93, p. 18 – 25, 2012.



LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FERREIRA, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. NiAl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. *Journal American Oil Chemistry Society*, v. 78, p. 1161-1165, 2011.

LECLERCO, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related catalysts. *Journal American Oil Chemistry Society*, v. 78, p. 1161-1165, 2001.

LIÃO, Y.; HUANG, X.; LIÃO, X.; SHI, B. Preparation of fibrous sulfated zirconia (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 347, p. 46-51, 2011.

LISBOA, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m) etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

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

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

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, J. R.; J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion<sup>®</sup> acid resins. *Journal of Catalysis*, v. 245 (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, Recife, 2011.

MILANI, R. Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada. Dissertação de mestrado, UCS, Caxias do Sul, 2009.

MING, C. Ex-campeão: Produção de Biodiesel na Brasil. Economia & negócios. Disponível em: <http://blogs.estadao.com.br/celso-ming/2013/01/28/o-ex-campeao/>. Acessado em Agosto de 2013.

MINISTERIO DA AGRICULTURA. Algodão, acessado em 16/10/2012. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/algodao>.

MORALES, I. J.; TEJERO, M. A. R; GARCÍA, P. B.; GONZÁLEZ, J. S. Preparation of stable sulfated zircônia 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.

MOHEBBLI, H; EBADZADEH, T; HESARI, F. A. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: The influence of ph of precursor solution. *Journal of Power Sources*. v. 178, p. 64-68.

NICHOLAS, E. M.; KONDAMUDI, N.; PETKOVIC, L. M.; GINOSAR, D. M. Effect of lanthanide promoters on zirconia-based isosynthesis catalysts prepared by surfactant-assisted coprecipitation. *Applied Catalysis A: General*, v. 429-430, p. 59-66, 2012.

NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇAVES, N. S. Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 225, p. 39-46, 2005.

PACHECO; E. M. Biodiesel, Série Cartilhas Temáticas, 10.000 exemplares, Ministério da Educação, Secretaria de Educação Profissional, Esplanadas dos Ministérios, Edifício Sede, Bloco L, 4º, 70047-900, Brasília/DF, 2006.

PATEL, A; BRAHMKHATRI, V; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. *Renewable Energy*, v. 51, p. 227-233, 2013.

PORTO, S. I.; NETO, A. A. O.; SOUSA, F. O. B. Acompanhamento da sagra Brasileira. Sexto levantamento de grãos, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Conab, 2013.

QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. nº 28, maio 2008. QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo, v. 31 (1), fevereiro 2009.

RAHULAN, K.M; VINITHA. G; STEPHEN, L. D; KANAKAM, C. C. Synthesis and optical limiting effects in ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures. *Ceramics International*, v. 39, p. 5281-5286, 2013.

RAMOS, L.P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A.S.; CORDEIRO, C.S. Tecnologia de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3 (5), p. 385-405, 2011.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. New York: John Wiley & Sons, 1996.

ROSSET, I. G.; ASSAF, E. M.; PORTO, A. L. M. Biocatalytic production of ethyl esters (biodiesel) by enzymatic transesterification from synthetic triolein, *Current Catalysis*, v. 2, 53-61, 2013.

ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J and K. SING. Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications, Livro, Editora Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, 1999.

ROYO, J. Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro, 2010. Portal Dia de Campo, Pacotes Tecnológicos. Acessado em 01 de agosto de 2012. Disponível em: [www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?secao=Pacotes%20Tecnol%F3gocos&id=21674](http://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*, **Humana Press**, v.135, p. 1-14, 2006.

SANTOS, A. M. C. M.; LOUZEIRO, H. C.; MACIEL, A. P.; SILVA, J. W.; SILVA, F. C. Obtenção de biodiesel empregando catalisadores heterogêneos comerciais. **Revista Florence**. Ano 01, Nº 01, São Luiz/Ma, maio de 2011.

SARAH, S. B.; SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34 (9), p. 1511-1516, 2011.

SEKAR, M.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81 (2), p. 380-388, 1998.

SERRA, T. M.; SILVA, J. P.V.; SILVA, M. A.; ALMEIDA, R. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação catalítica do óleo de soja empregando óxido de estanho sulfatado. 32º Reunião Anual, SBQ, Fortaleza/CE, 2009.

SERRA, T.M. Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para produção de ésteres metílicos de ácido graxos, via transesterificação e esterificação. Dissertação de Mestrado, UFAL, 2010.

SILVA, A.S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande/PB, 2011.

SIMBA, B. G. Desenvolvimento e caracterização preliminar de compósito a base de poliamida reforçada com fibra de vidro e nanopartículas de zircônia para fins odontológicos. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia, Lorena, 2009.

SINGH, G.; SINGH, K. L. Characterization of NiO-YSZ nanocomposite synthesized by combustion method. **IJSETT - International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends**, v. 3 (1), p. 1- 8, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na óleo química. **Revista Química Nova**, v. 30 (3), p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUESE, P.; ALVES, M. B. Biocombustível a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32 (32), p. 768-775, 2009.

SUN, Y., MA, S., DU, Y., YUAN, L., WANG, S., YANG, J., DENG, F., XIAO, F.- S., Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 2567-2572, 2005.

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 Material**, v. 27, p. 71-82, 2011.

TROLLIARD, G.; BENMECHTA, R.; MERCURIO, D. Pure orthorhombic zirconia islands grown on single-crystal sapphire substrates. **Acta Materialia**, v. 55, p. 6011 – 6018, 2007.

TRUBELJA, M. P.; PETTER, 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, p. 4480-4489, 2010.

VAINSENCER, S. A. Algodão, pesquisadora da Fundação Joaquim Nabuco, Biblioteca Blanche Knopf, Recife, 2009. Acessado na web em 16/10/2012. [http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php?option=com\\_content&view=article&id=361&Itemid=180](http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php?option=com_content&view=article&id=361&Itemid=180).

VANIM, J. A. Alquimistas e Químicos: o Passado, o Presente e o Futuro. 12ª Ed. São Paulo, Editora Moderna, 1999.

VIEIRA, S.S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 2011.

WAGNER, D.T. Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para bentonita chocolate. In XV Jornada de iniciação científica, julho 2007.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. ; SIMON NG, K.Y. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 721-736, 2010.

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

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

ZHU, B.; LIU, C. M.; LIVIA, M. B.; CHEN, X. R.; ZHU, J.; GUANG, F. J. Structures, phase transition, elastic properties of SnO<sub>2</sub> from first-principles analysis. **Physica B**, v 406, p. 3508 – 3513, 2011.