

Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão

(Preparation and characterization of sulfated zirconia acid catalysts for application in the esterification of cottonseed oil)

F. N. Silva^{1*}, T. F. B. Moura¹, A. S. Silva¹, E. M. J. A. Pallone², A. C. F. M. Costa¹

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

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

Resumo

Esse trabalho objetivou produzir zircônia por síntese de combustão, analisar a estrutura e morfologia comparativamente com um ZrO_2 monoclinico comercial e investigar a sulfatação, visando obter catalisadores ácidos para uso na esterificação do óleo de algodão para biodiesel. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação de área de superfície específica pelo método de BET, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise térmica (TG/DrTG/DTA), distribuição granulométrica, pH e cromatografia. A amostra sintetizada evidenciou a formação da fase majoritária monoclinica com traços da fase ortorrômbica, enquanto que a amostra comercial apresentou apenas a fase monoclinica. No processo de sulfatação, verificou-se o surgimento de traços da fase tetragonal, típico de zircônia sulfatada, com a permanência da fase majoritária monoclinica nas duas amostras. Com a impregnação do íon sulfato na superfície das amostras, foi possível observar um acréscimo no tamanho das partículas, conforme pôde ser observado nas caracterizações de BET, distribuição granulométrica e MEV, que também apontaram morfologia homogênea, constituída de partículas finas de formato aproximadamente esférico para ambas as amostras. A cromatografia indicou conversão de 65,5 e 91,8% em ésteres metílicos para as amostras de SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada e comercial, respectivamente. Os resultados indicaram que a sulfatação aumentou a acidez, o que foi comprovado pelo decréscimo do pH que variou de 5,12 a 2,65, o que contribuiu significativamente para o aumento da conversão, indicando que o SO_4^{2-}/ZrO_2 é um catalisador promissor na esterificação.

Palavras-chave: zircônia sulfatada, ZrO_2 , reação de combustão, esterificação, biodiesel.

Abstract

This work aimed to produce zirconia by combustion synthesis, to analyze the structure and morphology comparatively with a commercial monoclinic ZrO_2 , as well as, to investigate the sulfation, aiming to obtain acid catalysts for its use in the esterification of cotton oil for biodiesel. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), specific surface area by BET method, infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TG/DrTG/DTA), granulometric distribution, pH and chromatography. The synthesized sample evidenced the formation of the monoclinic phase with traces of the orthorhombic phase, while in the commercial sample only the monoclinic phase was observed. In the sulfation process, traces of the tetragonal phase, typical of sulfated zirconia, were observed with the presence of the monoclinic phase in the two samples. With the impregnation of the sulfate ion on the surface of the samples, an increase in the particle size was observed, as seen in the characterization of BET, granulometric distribution and SEM, which also indicated a homogeneous morphology consisting of fine particles of approximately spherical shape for both samples. The chromatography indicated conversion of 65.5 and 91.8% in methyl esters to the synthesized and commercial SO_4^{2-}/ZrO_2 , respectively. The results indicated that the sulfation increased the acidity, which was evidenced by the decrease in the pH, ranging from 5.12 to 2.65, which contributed significantly to the increase of the conversion, indicating that the SO_4^{2-}/ZrO_2 is a promising catalyst in the esterification.

Keywords: sulfated zirconia, ZrO_2 , combustion reaction, esterification, biodiesel.

INTRODUÇÃO

A zircônia (ZrO_2) apresenta transformações polimórficas e sua estrutura cristalina pode sofrer alterações na medida em que variações ocorrem na temperatura, sem alteração da composição química. As mudanças cristalinas mais comuns

são: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica [1-4], apesar de outra fase de transição, não majoritária, possa ocorrer durante o processo de síntese, denominada de ortorrômbica [1, 3, 4]. O ZrO_2 é um material usado em diferentes setores tecnológicos, como na engenharia, na medicina, na odontologia e na catálise, devido às suas propriedades

mecânicas (elevada resistência à flexão, alta tenacidade à fratura, alto módulo de elasticidade e alta resistência ao desgaste), alta estabilidade química, biocompatibilidade e excelente aparência estética [4, 5], o que o torna um material bastante versátil em suas características e possibilita seu uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento refratário, material semicondutor [6], membranas [7], próteses e implantes dentários [8], implantes ortopédicos [9], materiais biológicos [10], pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio [11], suporte de catalisadores [12], assim como catalisador sulfatado para produção de biodiesel [13].

Estudo na literatura [14] relata 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 a obtenção da zircônia, podendo-se citar como os mais comuns: sol-gel [6], Pechini [15], coprecipitação [16] e reação de combustão [17]. A incorporação do ânion sulfato (SO_4^{2-}) à zircônia, após o processo de sulfatação, permite o aumento da atividade catalítica deste material devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos. A superacidez 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 do catalizador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutor exercido pelo ânion sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons; já os sítios de Brønsted são formados pela presença de sulfato na amostra [18, 19]. A zircônia sulfatada é um catalisador ácido forte, e outros catalisadores ácidos sólidos típicos, como as zeólitas, não apresentam atividade equivalente. Um dos fatores que controla a atividade catalítica da zircônia sulfatada é a quantidade de íons sulfatos em sua superfície [18].

Diante desse contexto, a relevância do presente trabalho foi desenvolver um catalisador superácido a partir da sulfatação de zircônias, uma sintetizada por reação de combustão e outra zircônia comercial, avaliando o desempenho desses compostos como catalisadores nas reações de esterificações etílicas do óleo de algodão, visando a produção de um combustível mais limpo e puro. Além disso, objetivou-se realizar uma análise comparativa entre as características morfológicas e estruturais de ambas as zircônias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois tipos de ZrO_2 : i) zircônia sintetizada por reação de combustão por produção em bateladas de 15 g por reação; e ii) zircônia comercial fornecida pela empresa Saint-Gobain Zirpro (ZrO_2 comercial). Para a obtenção do ZrO_2 por reação de combustão, a sulfatação das amostras de ZrO_2 e posteriormente a realização de teste catalítico por reação de esterificação, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela I.

Na síntese por reação de combustão do 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 [20]. Foram utilizados 6,19 mL de n-propóxido de zircônio e 14,41 g de ureia para produzir o ZrO_2 sintetizado. Para essa quantidade de reagentes foram produzidos 3,45 g de produto por batelada. A fonte de aquecimento externo usada foi uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura média máxima de 687 °C), e um recipiente de aço inoxidável com capacidade de produção de 15 g do produto [4].

A zircônia obtida por reação de combustão e a zircônia comercial foram desaglomeradas com auxílio de almofariz e peneiradas em peneira 325 mesh (44 μm) e posteriormente foram sulfatadas. A sulfatação foi realizada conforme modificação na metodologia proposta em [21]. A modificação aconteceu devido à redução do tempo de calcinação da amostra e na adição de água ao meio. O procedimento consistiu na secagem do ZrO_2 em estufa sem circulação de ar a 110 °C por 24 h. Transcorrido esse período, realizou-se a mistura do ZrO_2 com o sulfato de amônia, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de modo a proporcionar um teor de íon SO_4^{2-} de 30% em relação à massa do ZrO_2 . A mistura foi conduzida em almofariz por cerca de 20 min, sendo que ao sistema foram adicionados 0,20 mL de água deionizada. Ao término desse procedimento, a mistura foi seca em estufa a 70 °C para posteriormente ser calcinada em forno mufla a 600 °C por 3 h, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min.

As fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito das amostras foram determinados utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu (XRD 6000, radiação

Tabela I - Reagentes utilizados no procedimento experimental.
[Table I - Reagents used in the experimental procedure.]

Reagente	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	Pureza (%)
n-propóxido de zircônia	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	327,57	70
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	89
Etanol (álcool etílico)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	95,5
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,47	85-95
Sulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,14	99

CuK α). 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 [22]. 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 da Shimadzu. Para identificação das fases, o programa Pmgr (Shimadzu) foi utilizado e o banco de dados JCPDF foi acessado. Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips, Megellan 400 L). A determinação da área superficial específica das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio 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 ASAP 2420, Micromeritics. Essa técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte equação [23]:

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

onde, D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente em [23] e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. A densidade teórica (ρ) utilizada foi de $5,606 g/cm^3$ para a zircônia monoclinica, obtida de acordo com o arquivo cristalográfico JCPDS 65-2357. O volume de poro e o diâmetro de poro foram calculados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Helenda (BJH). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das composições foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Spectrum BX, Perkin Elmer, em número 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.

As análises termogravimétricas (TG/DrTG/DTA) das amostras foram realizadas em um equipamento da Shimadzu, DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg de amostra, sendo acondicionados em um suporte de alumina com taxa de aquecimento de $12,5 ^\circ C \cdot min^{-1}$, na faixa de temperatura variando da ambiente até $1000 ^\circ C$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50

$mL \cdot min^{-1}$, buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase em temperaturas elevadas. Com a finalidade de determinar a distribuição do tamanho de partículas das amostras, foi utilizada a técnica de difração a laser. O equipamento utilizado foi o analisador de nanopartículas SZ-100 (Horiba), que mediu a granulometria na faixa de $0,3 nm$ a $8 \mu m$, por meio de espalhamento de luz dinâmico, que é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorreu através do movimento Browniano das partículas em um dispersante de sílica coloidal. Os pHs das amostras foram medidos utilizando um pHmetro de bancada, Logen mPA 210, mostrando simultaneamente o pH (escala de 0 a 14) e as temperaturas de cada solução em análise. No preparo de cada solução foram utilizados 10 mL de água deionizada ou destilada em um béquer de 20 mL e adicionados cerca de 0,004 g da amostra, agitando por 5 min.

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 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 ($0,4 mg KOH/g$), adquirido em comércio local, com ácido oleico. Essa mistura simulou um óleo residual com índice de acidez de 15% em ácido oleico [24]. A quantidade das amostras testadas como catalisadores foi calculada em relação à massa da mistura (75% de óleo algodão e 15% de ácido oleico). As condições reacionais para síntese do biodiesel estão apresentadas na Tabela II. Os testes foram realizados em triplicata e foram conduzidos em um reator de aço inoxidável, o qual encamisou um copo de borossilicato 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. 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 min a 9000 rpm, com a finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador sólido remanescente. Com a conclusão dessa etapa, o produto reacional foi acondicionado e conservado em geladeira entre 6 e $10 ^\circ C$. Os produtos obtidos na reação de esterificação foram analisados em cromatógrafo a gás

Tabela II - Condição reacional utilizada na esterificação do óleo de algodão em presença de etanol.
[Table II - Reaction conditions used in the esterification of cottonseed oil in the presence of ethanol.]

Velocidade de agitação (rpm)	Temperatura ($^\circ C$)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
1000	180	2	1:12	3

Varian 450c com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária Varian Select Biodiesel Glycerides + RG (Ultimetel, 15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura inicial para a injeção foi de 100 °C e a do forno foi de 180 °C. O detector operou a 380 °C. As amostras foram pesadas (cerca de 50 mg) em um frasco de 10 mL e posteriormente diluídas com n-hexano 97% padrão UV/HPLC. Logo em seguida, foram injetadas com auxílio de uma microseringa de 1 µL da solução preparada (amostra + solvente).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de ZrO_2 antes e após a sulfatação. Pôde-se observar que o ZrO_2 sintetizado mostrou a formação da fase majoritária monoclinica (JCPDF 65-2357) com traço da fase ortorrômbica (JCPDF 79-1796), com tamanho de cristalito de 16 nm e cristalinidade de 57%. Na amostra de ZrO_2 comercial foi identificada apenas a fase única monoclinica com tamanho de cristalito de 39 nm e cristalinidade de 86%. Comparando os difratogramas na Fig. 1a, observou-se que o ZrO_2 sintetizado possui picos com maior largura basal e deslocamento nos picos de difração, quando comparado com a largura basal dos picos de difração do ZrO_2 comercial. O deslocamento observado foi em torno de $0,96^\circ$ para ângulos maiores, conforme pode ser visto de forma mais evidente no espectro ampliado na Fig. 1a e que pode estar relacionado ao surgimento de uma segunda fase metaestável do ZrO_2 ortorrômbico durante a reação de combustão. Na ampliação, ficou também evidenciada a presença de traços da fase ortorrômbica, entre os dois picos principais do ZrO_2 sintetizado, o que indicou uma transição de fase metaestável entre a zircônia monoclinica e tetragonal, o que não foi observado para o ZrO_2 comercial.

Na Fig. 1b, têm-se os difratogramas de raios X para as amostras de ZrO_2 sulfatadas (SO_4^{2-}/ZrO_2), em que foi verificado o surgimento de traços da fase tetragonal (JCPDF 79-1769), típico para o ZrO_2 , com a permanência da fase majoritária monoclinica. A fase de transição ortorrômbica não mais apareceu no ZrO_2 sintetizado, quando o mesmo sofreu sulfatação. Por outro lado, o ZrO_2 comercial, que antes apresentava apenas a fase monoclinica, após sulfatação apresentou traços da ZrO_2 tetragonal. Essa mudança na estrutura das amostras de ZrO_2 , após sulfatação, foi consequência da temperatura de calcinação de 600 °C por 3 h utilizada para sulfatação, pois essa energia térmica foi suficiente para prover a mudança estrutural e crescimento dos cristais nas amostras de ZrO_2 , tanto sintetizada como comercial. A literatura [4, 25-27] reporta que na transição de fase do ZrO_2 monoclinico pode ocorrer o surgimento de uma fase metaestável, que é a fase tetragonal, e que essa transição é influenciada pelas condições do método de síntese utilizado e a sulfatação das amostras de ZrO_2 . Na comparação dos difratogramas de raios X na Fig. 1b, ficou evidenciado que o ZrO_2 sintetizado e sulfatado com 30% de SO_4^{2-} também apresentou picos com maior largura basal

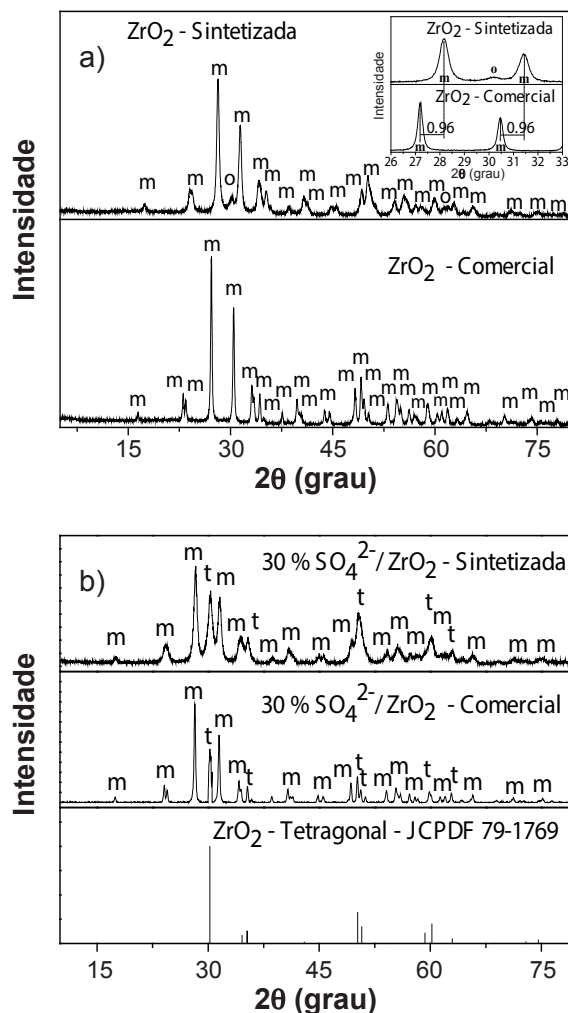


Figura 1: Difratogramas de raios X de: (a) amostras de ZrO_2 sintetizado e comercial, com ampliação na faixa de 26 a 33° ; (b) amostras sulfatadas SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial e sintetizada.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of: (a) synthesized and commercial ZrO_2 samples, with enlargement in the range from 26 to 33° ; (b) commercial and synthesized SO_4^{2-}/ZrO_2 sulfated samples.]

do que o ZrO_2 comercial com o mesmo teor de surfactante, mas sem deslocamento nos picos de difração, como ocorreu no ZrO_2 sintetizado e comercial sem sulfatação (Fig. 1a). Os tamanhos de cristalitos e as cristalinidades resultaram em diminuição dos seus valores com a sulfatação, apresentando tamanho de cristalito de 15,9 nm e cristalinidade de 44,1% para o SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizado e tamanho de cristalito 26,8 nm e cristalinidade 67,0% para o SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial.

A Fig. 2 apresenta espectros DE FTIR do ZrO_2 sintetizado e comercial. Na Fig. 2a, são verificadas duas bandas de adsorção entre 3200 e 2700 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos estiramentos de O-H das moléculas de água adsorvidas [4, 28]. Os picos agudos em torno de 1452 cm^{-1} e entre 2700-3000 cm^{-1} foram atribuídos às bandas vibracionais de alongamentos das cadeias de hidrocarbonetos CH e CH_3 [29, 30]. A banda em torno de 2340 cm^{-1} foi atribuída aos grupos de CO_2 devido à decomposição do precursor isopropóxido de zircônio, $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, e ela foi reportada em [31] quando o

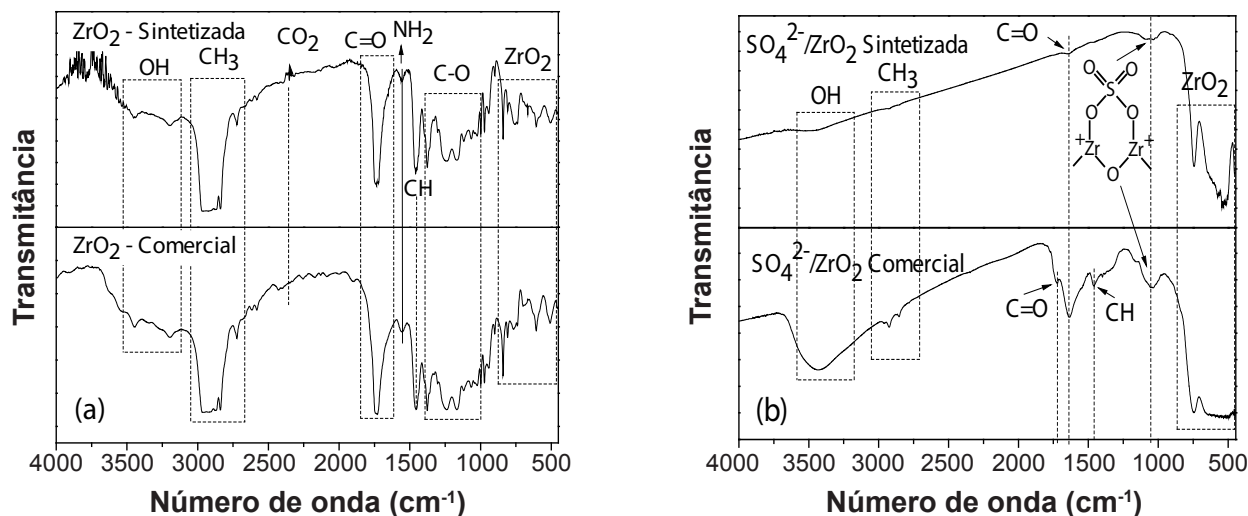


Figura 2: Espectros de FTIR de: (a) ZrO_2 como sintetizado e comercial; (b) zircônias sulfatadas SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada e comercial. [Figure 2: FTIR spectra of: (a) as-synthesized and commercial ZrO_2 ; (b) synthesized and commercial sulfated zirconia SO_4^{2-}/ZrO_2 .]

precursor $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ também foi utilizado para síntese da ZrO_2 pelo método sol-gel. As bandas em torno de 1567 e 1750 cm^{-1} corresponderam à vibração e deformação de NH_2 (resíduo de ureia no caso da síntese) e vibração de alongamento de $C=O$. As bandas entre 1300 e 1000 cm^{-1} são características de alongamentos vibracionais de $C-O$ e as bandas localizadas em torno de 800-500 cm^{-1} corresponderam aos modos de estiramento de $Zr-O_2-Zr$ e assimetria $Zr-O$, o que confirmou a formação de fases de ZrO_2 . Todas essas bandas foram relatadas na literatura [4, 15, 30, 32, 33], quando reportaram a síntese do ZrO_2 pelos métodos de síntese de combustão, Pechini e sulfatação.

Na Fig. 2b encontram-se os espectros vibracionais de infravermelho das zircônias sulfatadas (SO_4^{2-}/ZrO_2). Semelhantemente à análise feita na Fig. 2a, observou-se uma banda aguda de adsorção entre 3200 e 2700 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de $O-H$ das moléculas de água adsorvidas. Outros dois pequenos picos entre 2700 e 3000 cm^{-1} foram atribuídos às bandas vibracionais da cadeia de hidrocarbonetos CH_3 . As bandas em torno de 1736 e 1637 cm^{-1} corresponderam ao alongamento de $C=O$, enquanto a banda em torno de 1466 cm^{-1} referiu-se à vibração de mais um hidrocarboneto CH . Segundo [34], em estudo sobre a zircônia sulfatada pela rota sol-gel, os picos entre 1000 e 1250 cm^{-1} foram atribuídos às bandas de vibrações de SO_4^{2-} das zircônias sulfatadas. Já as bandas localizadas em torno de 800-500 cm^{-1} corresponderam aos modos de estiramento de $Zr-O_2-Zr$ e assimetria $Zr-O$, o que confirmou a formação de fases ZrO_2 , conforme mencionado anteriormente na Fig. 2a.

Mediante a Fig. 3 da distribuição granulométrica, foi possível observar a distribuição do tamanho dos diâmetros esféricos das partículas das amostras de ZrO_2 , antes e após a sulfatação. Foi observado que todas as amostras apresentaram comportamento simétrico e monomodal. A amostra comercial apresentou a distribuição de partículas mais estreita (Fig. 3b), enquanto a amostra comercial

sulfatada apresentou a distribuição de partículas mais larga (Fig. 3d). Com relação ao tamanho mediano das partículas, $d_{50\%}$, ficou evidenciado um tamanho maior para a amostra comercial, seja ela pura ou sulfatada. A Tabela III mostra os resultados da distribuição granulométrica das amostras de ZrO_2 , antes e após sulfatação, em que a faixa de distribuição se estendeu de 10 nm até aproximadamente 10000 nm. Nessa faixa de distribuição, foi possível observar que ocorreu variação no diâmetro do tamanho de partícula considerável, tomando como referência o ZrO_2 sintetizado (Fig. 3a) e comercial (Fig. 3b). Verificou-se, pela variação do tamanho médio dos diâmetros de partículas (TMP), que o ZrO_2 sintetizado teve um crescimento de 47,6% em relação ao SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizado. No ZrO_2 comercial o crescimento do tamanho médio dos diâmetros de partículas foi de 54,9%. Isto pôde ser justificado pelo fato de o 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_2 . Como consequência, áreas superficiais e volumes de poros foram menores.

Na Fig. 4 encontram-se ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural das amostras de ZrO_2 , antes e após sulfatação, cuja temperatura máxima de combustão alcançada foi 690 $^{\circ}C$. Verificou-se que as isotermas de adsorção/dessorção das amostras foram compatíveis com o modelo tipo IV com *loop* de histerese do tipo H1, encontradas em materiais cujos poros são regulares, segundo a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [4, 35-37]. Mediante a literatura [38], as isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos e 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 [39].

A Tabela IV apresenta os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume

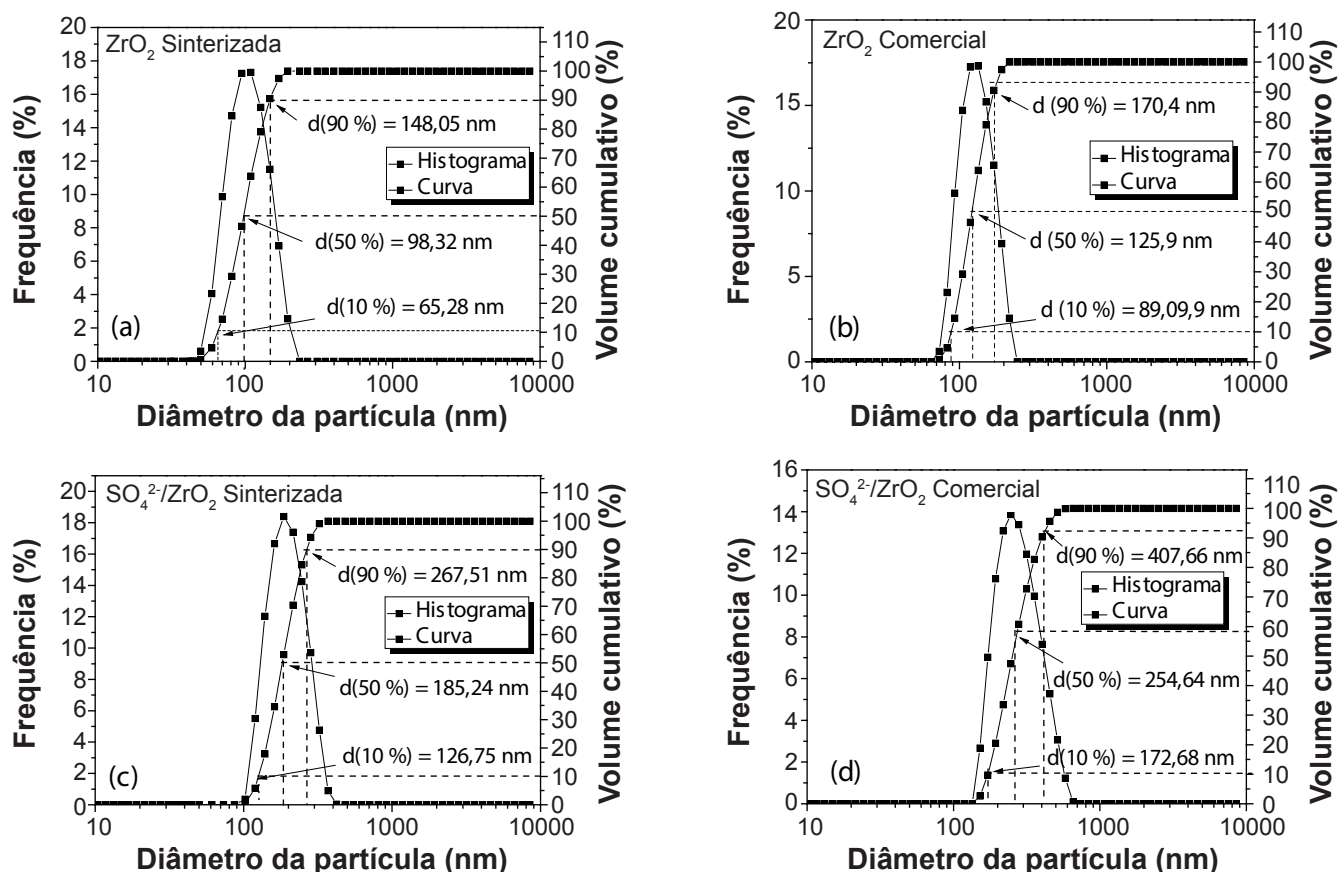


Figura 3: Distribuição granulométrica de: (a) ZrO_2 sintetizado, (b) ZrO_2 comercial, (c) SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizado e (d) SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial.
 [Figure 3: Particle size distribution curves of: (a) synthesized ZrO_2 , (b) commercial ZrO_2 , (c) synthesized SO_4^{2-}/ZrO_2 , and (d) commercial SO_4^{2-}/ZrO_2 .]

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. Pôde-se observar que a maior área superficial específica foi obtida para o ZrO_2 sintetizado por reação de combustão, sendo 50% maior que a área superficial do ZrO_2 comercial, 72% maior que a área superficial do SO_4^{2-}/ZrO_2 (sintetizado) e por fim 78% maior que a área superficial do SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial. Os resultados de tamanho de partículas evidenciaram que a amostra sintetizada por reação de combustão apresentou tamanho de partícula 51% menor que o tamanho de partícula do ZrO_2 comercial, 72% menor que o tamanho de partícula do SO_4^{2-}/ZrO_2 (sintetizado) e 80% menor que o tamanho de partícula do SO_4^{2-}/ZrO_2 (comercial). Outro fator que influenciou o tamanho da partícula foi o processo de

sulfatação acrescido de calcinação, visto que a temperatura promoveu o crescimento dos cristais, associado com o íon SO_4^{2-} adsorvido na superfície das partículas. Esse fato reduziu a área de superfície e aumentou o tamanho da partícula, conseqüentemente diminuiu o tamanho e o volume dos poros. Os valores do tamanho de partícula foram em concordância com os resultados obtidos para tamanho de cristalito, pois o tamanho de partícula menor significa uma área superficial maior. Com relação aos resultados de tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_C), observou-se pequeno aumento referente às amostras de ZrO_2 sulfatadas, indicando assim que as amostras sulfatadas foram mais policristalinas, ou seja, com a presença de mais cristais por partículas, e que se encontraram mais aglomeradas. Dessa forma, as amostras sem sulfatação apresentaram

Tabela III - Valores de diâmetro de partículas em 10, 50 e 90% e tamanho médio de partícula (MDP) das amostras de zircônia.
 [Table III - Particle diameter values in 10, 50 and 90% and average particle size (MDP) of zirconia samples.]

Amostra	$d_{10\%}$ (nm)	$d_{50\%}$ (nm)	$d_{90\%}$ (nm)	MDP (nm)
ZrO_2 sintetizada	65,3	98,3	148,1	106,0
ZrO_2 comercial	89,1	125,9	170,4	132,0
SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada	128,8	185,2	287,6	196,5
SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial	172,7	254,6	407,7	272,8

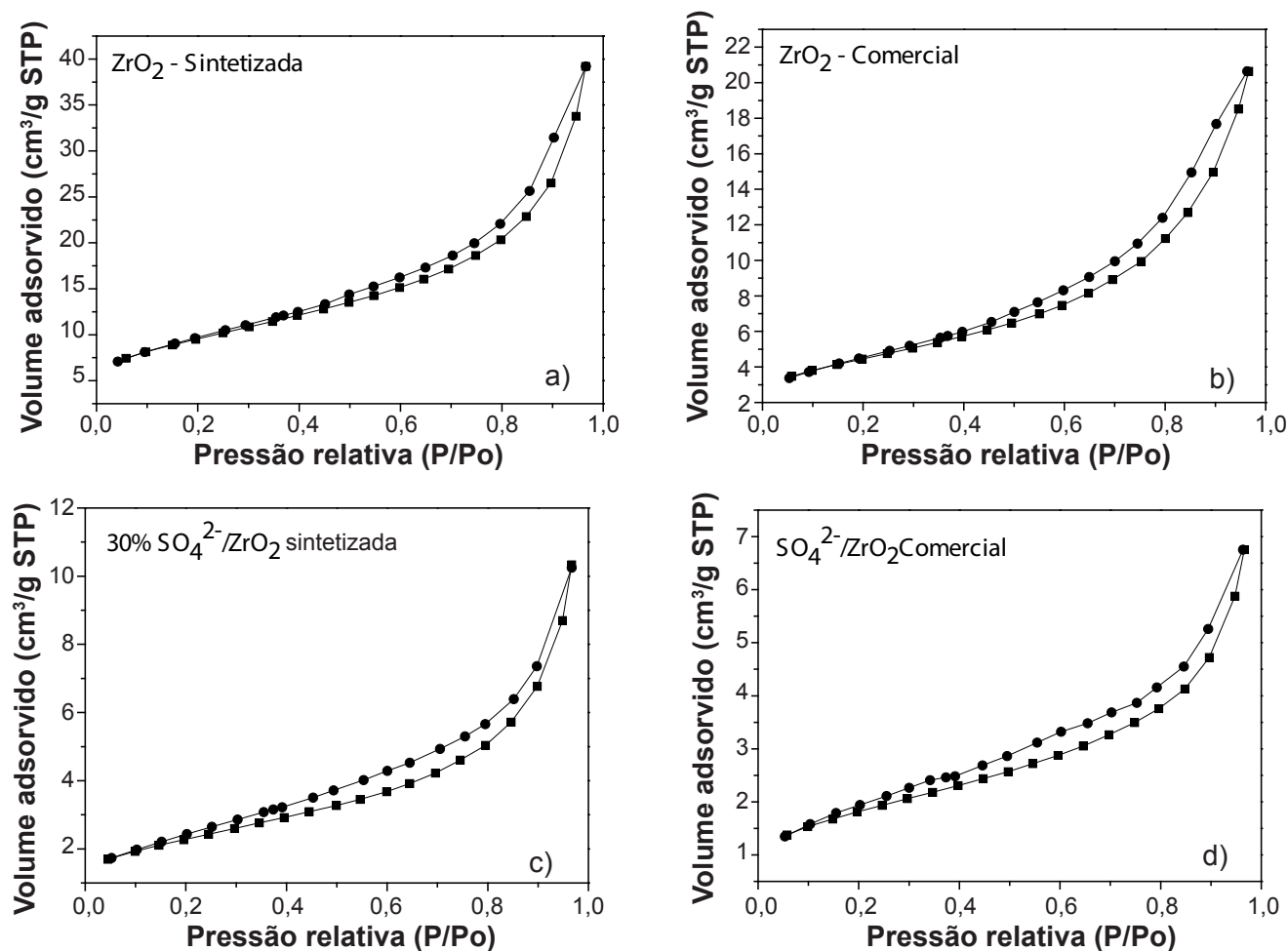


Figura 4: Isothermas de adsorção/dessorção das amostras de ZrO₂: (a) sintetizada, (b) comercial, (c) SO₄²⁻/ZrO₂ sintetizada e (d) SO₄²⁻/ZrO₂ comercial.

[Figure 4: Adsorption/desorption of ZrO₂: (a) synthesized, (b) commercial, (c) synthesized SO₄²⁻/ZrO₂, and (d) commercial SO₄²⁻/ZrO₂.]

partículas mais finas do que as amostras sulfatadas e menos aglomeradas. É possível observar também nos resultados da Tabela IV que as amostras apresentaram características de um material com mesoporosidade, isto é, o diâmetro dos poros se localizou 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 do que 2 nm; mesoporos, quando o diâmetro estiver classificado entre 2 e 50 nm; e macroporos, quando o diâmetro for maior do que 50 nm [4, 36, 37].

A Fig. 5 ilustra as micrografias para as amostras de ZrO₂ antes e após sulfatação. Para todas amostras, observou-se morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente esférico [1]. Na Fig. 5a, verifica-se que o ZrO₂ sintetizado apresentou morfologia constituída de partículas com tamanho variando entre 8 e 70 nm, com tamanho médio de 42 nm. Enquanto que para o ZrO₂ comercial, Fig. 5b, observa-se uma morfologia formada por partículas de tamanhos maiores, variando entre 47 e 117 nm, com tamanho médio de 72 nm. Comparando a morfologia das amostras, verificou-se que o ZrO₂ sintetizado apresentou tamanho de partícula médio 42% inferior ao do

ZrO₂ comercial. Isso evidenciou a eficiência da síntese de reação de combustão na produção em bateladas de 15 g de nanopartículas de ZrO₂. Para as amostras sulfatadas (SO₄²⁻/ZrO₂ sintetizado e comercial), Figs. 5c e 5d, observou-se morfologia com partículas esféricas, semelhantemente à amostra de ZrO₂ não sulfatadas (Figs. 5a e 5b), porém com partículas com menor porosidade interpartícula, o que pode estar relacionado ao íon SO₄²⁻ que foi adsorvido sobre a superfície das partículas, reduzindo a porosidade interpartícula e o diâmetro dos poros. Na Fig. 5c, para o SO₄²⁻/ZrO₂ sintetizado, verificou-se morfologia constituída de partículas com tamanho variando entre 75 e 170 nm e tamanho médio de 113 nm. Para o SO₄²⁻/ZrO₂ comercial (Fig. 5d), observou-se morfologia com partículas maiores do que as demais (Figs. 5a a 5c), variando entre 80 e 210 nm e tamanho médio de 146 nm.

A Fig. 6 ilustra as curvas de TG, DrTG e DTA do ZrO₂ antes e após sulfatação. Mediante a Fig. 6a foram observados picos endotérmicos a 97 °C (DTA) e 205 °C (DrTG) correspondentes a um somatório de perda de massa de 10,25%, relacionado à perda de água fisicamente adsorvida, ou seja, a desidratação da amostra de ZrO₂ que

Tabela IV - Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p), tamanho de cristalito (T_c) e relação D_{BET}/T_c das amostras de ZrO_2 , sintetizadas por reação de combustão e comercial.

[Table IV - Values of the specific surface area (S_{BET}), particle size (D_{BET}), pore volume (V_p), pore diameter (D_p), crystallite size (T_c), and D_{BET}/T_c ratio of the synthesized ZrO_2 samples by combustion reactions and the commercial one.]

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{BET} * (nm)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	T_c (nm)	D_{BET}/T_c
ZrO_2 sintetizada	35,57	30	0,058	3,82	16,00	1,87
ZrO_2 comercial	17,59	61	0,031	3,84	39,00	1,56
SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada	9,91	108	0,015	2,36	15,85	6,81
SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial	7,77	149	0,010	2,46	26,76	5,57

* - calculado a partir dos dados da área superficial.

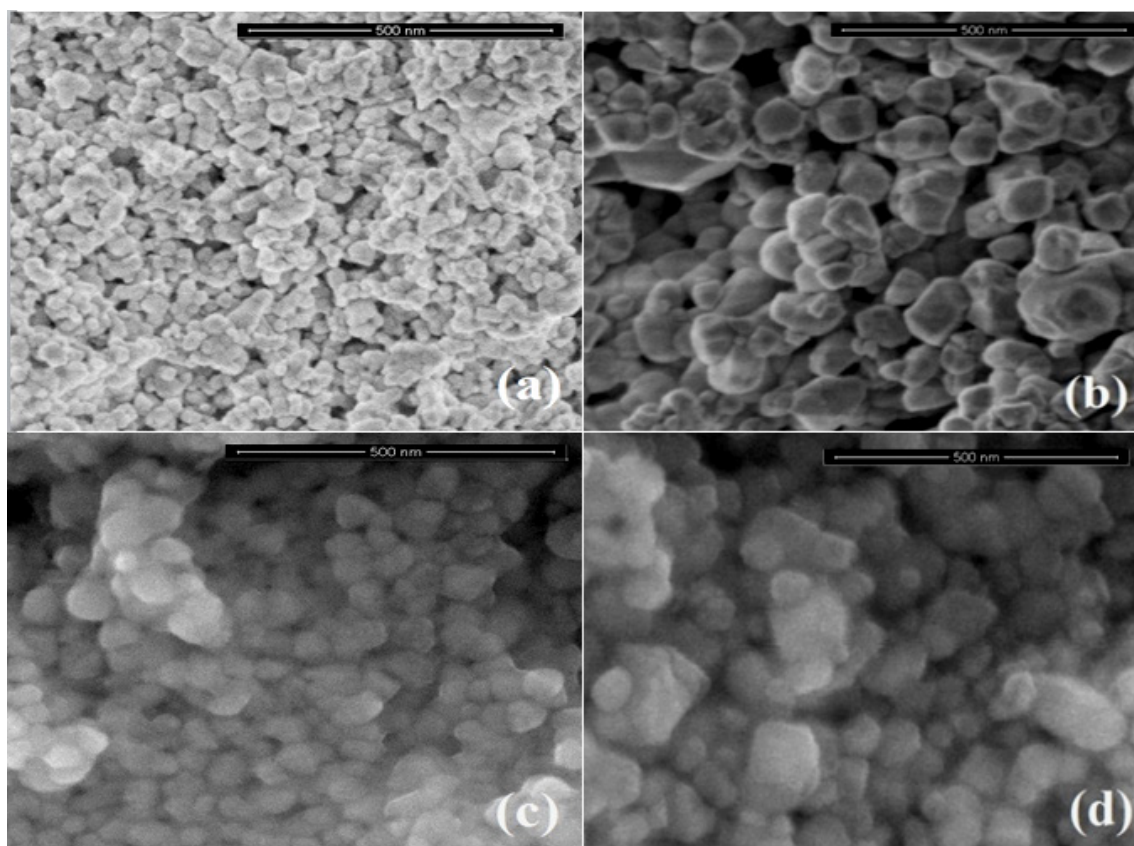


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de: (a) ZrO_2 sintetizado, (b) ZrO_2 comercial, (c) SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizado e (d) SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial.

[Figure 5: SEM micrographs of: (a) synthesized ZrO_2 , (b) commercial ZrO_2 , (c) synthesized SO_4^{2-}/ZrO_2 , and (d) commercial SO_4^{2-}/ZrO_2 .]

ocorreu durante o processo de aquecimento. O terceiro pico em torno de 306 °C (DrTG) com perda de massa de 4,93% pode ser atribuído a resíduos de ureia provenientes do processo de combustão, conforme mencionado em [40] sobre o comportamento térmico do ZrO_2 tetragonal, sintetizado por reação de acoplamento; também observou perda de massa em torno 300 °C, atribuída à decomposição de resíduos orgânicos presentes na composição do material. 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%, decorreram de uma possível transformação de fase do ZrO_2 . Relacionando a Fig. 6a da análise térmica com a Fig. 1 do DRX, pôde-se concluir

que se tratou da transformação de parte da ZrO_2 monoclinica para traços de fase da ZrO_2 ortorrômbica. Essa constatação também foi igualmente relatada em [35, 40, 41], quando avaliaram o ZrO_2 sulfatado como catalisador em processo de análise do catalisador superácido, efeito da sulfatação da zircônia com a finalidade de obter a fase tetragonal e na reação de esterificação para se obter biodiesel.

A Fig. 6b ilustra as curvas TG/DrTG/DTA da amostra de ZrO_2 comercial, que passou por um tratamento térmico até uma temperatura de 1000 °C. Na curva de TG, notou-se uma perda de massa de 2,04% durante todo o processo de aquecimento da análise térmica. De acordo com a Fig. 6b, foi possível fazer uma análise dividida em três estágios. O

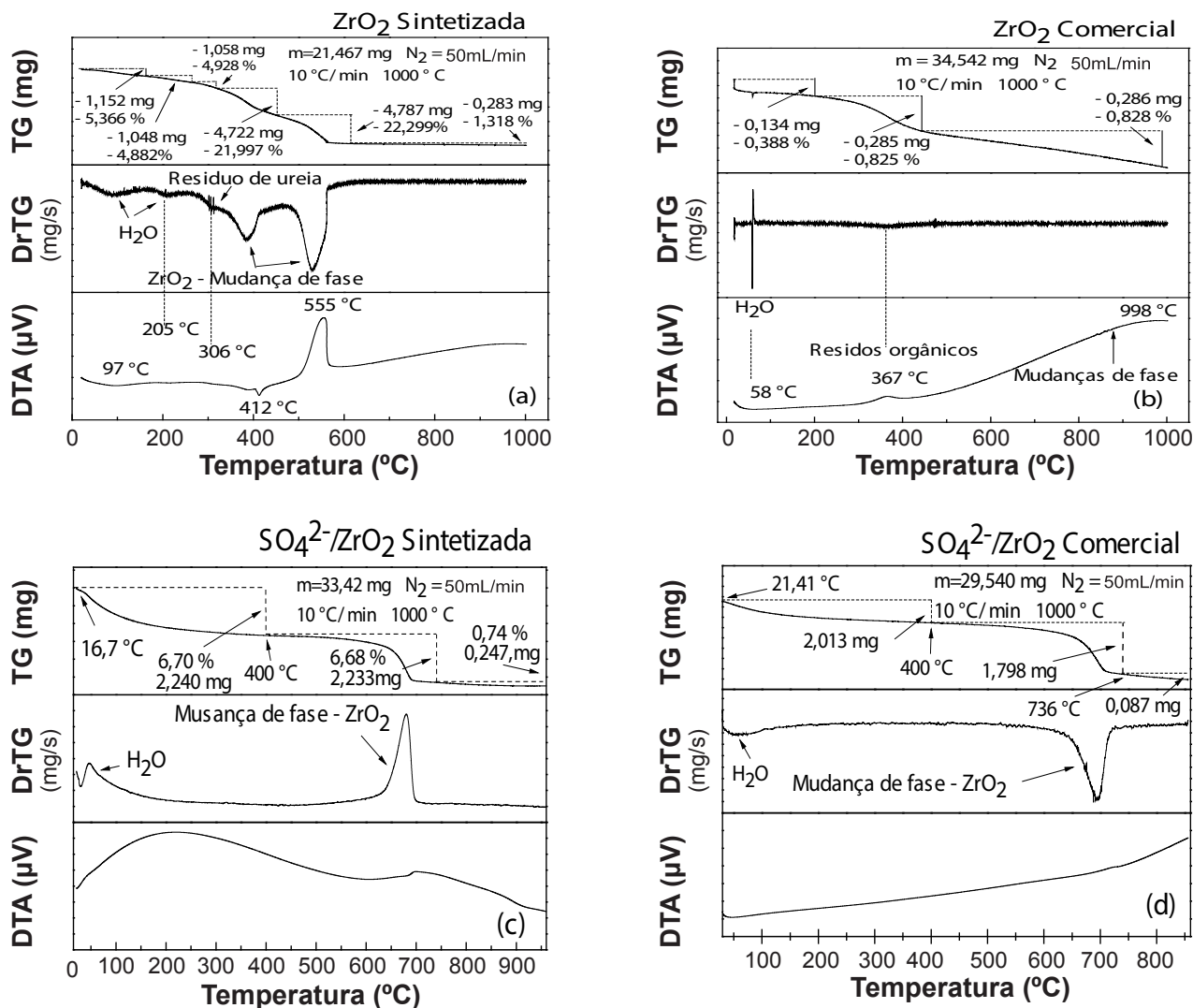


Figura 6: Curvas de TG, DrTG e DTA: (a) ZrO_2 sintetizada, (b) comercial, (c) SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada e (d) SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial.

[Figure 6: TG, DrTG and DTA curves: (a) synthesized ZrO_2 , (b) commercial (c) synthesized SO_4^{2-}/ZrO_2 and (d) commercial SO_4^{2-}/ZrO_2 .]

primeiro estágio representado por um pico endotérmico (DTA/DrTG 58 °C), com perda de massa de 0,39% foi correspondente à perda de água fisicamente adsorvida; o segundo e o terceiro estágios (DTA/DrTG 368 °C e DTA 998 °C), considerados picos exotérmicos, foram relacionados a uma possível oxidação e decomposição de resíduos orgânicos (segundo pico) e a uma provável mudança de fase do ZrO_2 (terceiro pico). O mesmo comportamento também foi observado na literatura [41], quando foi estudado o comportamento térmico do ZrO_2 na fase tetragonal. As Figs. 6c e 6d apresentam características semelhantes com relação às curvas de TG, com uma perda da massa brusca entre 600 e 720 °C, o que pode estar relacionada a uma mudança de fase para ambas as amostras de ZrO_2 sulfatadas. Observou-se que a perda de massa nesse intervalo de temperatura foi de 2,233 mg para o SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizado e de 1,798 mg para o SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial. Com relação às curvas de DrTG, foi notório que ambos os picos evidenciaram a perda de massa com o aumento da temperatura. Quanto às curvas de DTA, 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.

A Tabela V mostra o pH e a temperatura das amostras de ZrO_2 sintetizado, comercial e sulfatadas. Para a amostra ZrO_2 sintetizado, contendo apenas água deionizada, observou-se um pH de 5,12. Na amostra ZrO_2 comercial, o pH obtido nas mesmas condições de análise da amostra anterior foi de 4,92. Com a impregnação do íon sulfato SO_3 na superfície das amostras de ZrO_2 sintetizada e comercial, os novos valores apresentaram características ácidas mais acentuadas, apresentando pH de 3,21 para a amostra SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada e pH de 2,65 para a amostra SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial, o que demonstrou aumento de acidez das amostras quando sulfatadas. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente de 23,5 °C.

Os testes catalíticos de bancada foram executados por meio do processo de esterificação do óleo de algodão via rota etílica com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico, antes e pós sulfatação. A Fig. 7 ilustra os resultados alcançados mediante a utilização das amostras

Tabela V - pHs das mostras de ZrO_2 sintetizado, comercial e sulfatadas a 23,5 °C.

[Table V - pHs of synthesized, commercial and sulfated ZrO_2 samples at 23.5 °C.]

Amostra	pH
ZrO_2 sintetizada	5,12
ZrO_2 comercial	4,92
SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizada	3,21
SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial	2,65

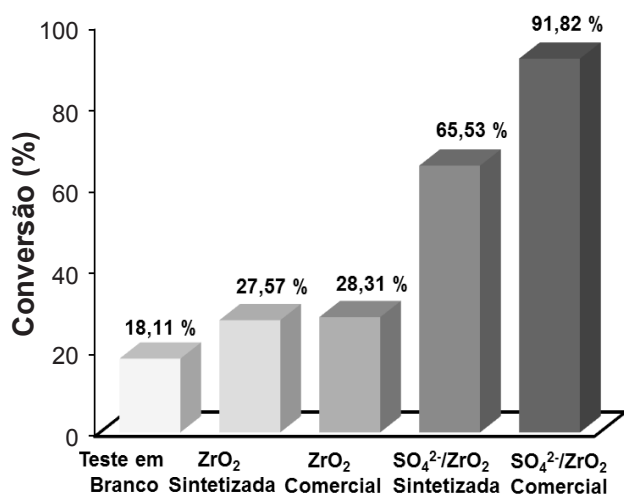


Figura 7: Médias de conversões em triplicata do éster etílico alcançadas com o uso das amostras de ZrO_2 (sem e com sulfatação) como catalisadores.

[Figure 7: Averages of conversion in triplicate of the ethyl ester achieved with the use of ZrO_2 samples (with and without sulfation) as catalysts.]

estudadas como catalisadores na reação de esterificação com o óleo de algodão. Pôde-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 foi relacionado à reação do ácido carboxílico (contendo ácido oleico) com o álcool etílico durante a reação de esterificação, que mesmo sem a presença de um catalisador acarretou na conversão do ácido oleico em éster etílico. Ficou evidente que o ZrO_2 sintetizado, que possuiu maior área superficial e menor tamanho de partícula em relação ao ZrO_2 comercial (Tabela III), apresentou um nível de conversão muito próximo ao do ZrO_2 comercial (27% contra 28%). Isso permitiu confirmar que a diferença de 49,5% na área de superfície e o tipo de fases presentes nas amostras de zircônia sintetizada e comercial não foi preponderante. As zircônias apresentaram 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 sintetizado e comercial), segundo método relacionado na literatura [24], apresentaram desempenho bastante favorável, atingindo percentuais nas conversões de ésteres de 65,5% para o SO_4^{2-}/ZrO_2 sin-

tetizado com pH de 3,21 e 91,8% no SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial com pH de 2,65. Os teores de ésteres mais elevados das amostras sulfatadas foram relacionados ao aumento da acidez e ao provável surgimento da fase tetragonal, logo após o processo de impregnação do íon SO_3 na superfície das amostras. Essa constatação de a fase tetragonal favorecer uma maior acidez também foi reportada na literatura [36], sendo que o aumento da acidez do ZrO_2 sulfatado pode estar relacionado a dois fatores: formação da fase tetragonal e aumento da acidez de Lewis do ZrO_2 exercido pelo ânion sulfato durante a calcinação do SO_4^{2-}/ZrO_2 .

CONCLUSÕES

O método de síntese da reação de combustão mostrou-se eficaz, visto que foi possível obter ZrO_2 sintetizado por um processo rápido e econômico, usando a ureia como combustível e recipiente com capacidade de produção de 15 g/batelada do produto. As amostras de ZrO_2 comercial e sintetizada apresentaram características morfológicas estruturais diferenciadas, ou seja, a amostra sintetizada apresentou as fases monoclinica/ortorrômbica e o ZrO_2 comercial exibiu apenas a fase monoclinica. Após o processo de sulfatação, ocorreu o surgimento da fase tetragonal nas duas amostras e variação do tamanho médio dos diâmetros de partículas, o que pode estar relacionado ao aparecimento dessa nova fase e a impregnação do íon sulfato na superfície das amostras sulfatadas. O processo de sulfatação se mostrou eficaz, pois favoreceu maior acidez das amostras, possibilitando valores de conversão maiores em relação às zircônias não sulfatadas. O SO_4^{2-}/ZrO_2 sintetizado com pH de 3,21 apresentou conversão de 65,5% de éster etílico, 57,9% maior que a amostra sintetizada não sulfatada. Já a amostra SO_4^{2-}/ZrO_2 comercial com pH de 2,65 revelou uma conversão de éster etílico de 91,8%, 67,2% maior do que a amostra comercial não sulfatada. Ambas as amostras tiveram resultados promissores, mas o ZrO_2 comercial foi mais favorável devido à sua maior acidez (pH 2,65). Entretanto, ambas as amostras de ZrO_2 foram promissoras para serem usadas como catalisadores na esterificação para a produção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Inct-INAMI, CNPq e PNPd 2011/CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] F.N. Silva, J. Dantas, R.B.L. Cunha, E.M.J.A. Pallone, A.C.F.M. Costa, Rev. Eletr. Mater. Proces. **8**, 1 (2013) 51-54.
- [2] H. Akhiani, A. Hunt, X. Cui, A. Moewes, J. Szpunar, J. Alloys Compd. **622** (2015) 463-470.
- [3] B. Zhu, C. M. Liu, M.B. Livia, X.R. Chen, J. Zhu, F.J. Guang, Phys. B: Condens. Matter. **406** (2011) 3508-3513.
- [4] F.N. Silva, J. Dantas, A.S. Silva, E.M.J.A. Pallone, A.C.F.M. Costa, Mater. Sci. Forum **775-776** (2014) 189-194.

- [5] J. Chevalier, L. Gremillard, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 9 (2009) 1901-1920.
- [6] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, *Powder Technol.* **205** (2011) 193-200.
- [7] D. Fang, S. Liu, Z. Luo, C. Xiong, W. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 6217-6223.
- [8] J.Y. Thompson, B.R. Stoner, J.R. Piascik, R. Smith, *Dent. Mater.* **27** (2011) 71-82.
- [9] Y.T. Liu, T.M. Lee, T.S. Lui, *Colloids Surf. B* **106** (2013) 37-45.
- [10] J. Zhang, S. Chen, R. Yang, Y. Yan, *Fuel* **89**, 10 (2010) 2939-2944.
- [11] V.G. Deshmane, Y.G. Adewuri, *Microporous Mesoporous Mater.* **148** (2012) 88-100.
- [12] R. Añez, A. Sierralta, G. Martorell, P. Sautet, *Surf. Sci.* **603** (2009) 2526-2531.
- [13] I.J. Morales, M.A.R. Tejero, P.B. García, J.S. González, *Fuel Process. Technol.* **97** (2012) 65-70.
- [14] C. Khatri, M.K. Mishra, A. Rani, *Fuel Process. Technol.* **91** (2010) 1288-1295.
- [15] E.C. Grzebielucka, A.S.A. Chinelatto, S.M. Tebcherani, A.L. Chinellatto, *Ceram. Int.* **36** (2010) 1737-1742.
- [16] E.M. Nicholas, N. Kondamudi, L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, *Appl. Catal. A: General* **429-430** (2012) 59-66.
- [17] J. Dantas, J.R.D. Santos, R.B. L. Cunha, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, *Mater. Res.* **16** (2013) 625-627.
- [18] K.R.O. Pereira, A.U.A. Júnior, M.W.N.C. Carvalho, A.S. Silva, *Quím.: Ciên., Tecnol. Soc.* **4** (2015) 56-68.
- [19] L.K. Noda, R.M. Almeida, L.F.D. Probst, N.S. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **225** (2005) 39-46.
- [20] S.R. Jain, K.C. Adiga, P. Verneker, *Combust. Flame* **40** (1981) 71-79.
- [21] Y. Sun, S. Ma, Y. Du, L. Yuan, S. Wang, J. Yang, F. Deng, F.S. Xiao, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2567-2572.
- [22] M. Sekar, A. Halliyal, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2 (1998) 380-388.
- [23] J.S. Reed, *Principles of ceramics processing*, John Wiley Sons, New York (1996).
- [24] K.H. Chung, B.G. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **15** (2009) 388-392.
- [25] M.P. Trubelja, D. Petter, J.J. Helble, *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 4480-4489.
- [26] Y. Lião, X. Huang, X. Lião, B. Shi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **347** (2011) 46-51.
- [27] G. Trolliard, R. Benmechta, D. Mercurio, *Acta Mater.* **55** (2007) 6011-6018.
- [28] K.M. Rahulan, G. Vinita, L.D. Stephen, C.C. Kanakam, *Ceram. Int.* **39** (2013) 5281-5286.
- [29] D.E. Baciú, J. Simitzis, D. Giannakopoulos, *Dig. J. Nanomater. Bios.* **7**, 4 (2012) 1779-1786.
- [30] G. Singh, K.L. Singh, *Int. J. Sci. Emerg. Technol. Latest Trends* **3**, 1 (2012) 1-8.
- [31] A. Hardy, S.V. Elshocht, Adelmann, T. Conard, A. Franquet, O. Doubert, I. Haeldermans, J.D. Haen, S. De Gendt, M. Gaymax, M. Heyns, M.D'. Olieslaeger, M.K. Van Bael, J. Mullens, *Thin Solid Films* **516** (2008) 8343-8351.
- [32] H. Mohebbi, T. Ebadzadeh, F.A. Hesari, *J. Power Sources* **178** (2008) 64-68.
- [33] S. Kumar, C.V. Srivastava, R.P. Badoni, *Fuel Process. Technol.* **93** (2012) 18-25.
- [34] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, *Adv. Powder Technol.* **23** (2012) 80-87.
- [35] A. Patel, V. Brahmkhatri, N. Singh, *Renew. Energy* **51** (2013) 227-233.
- [36] A.J.J. Koekkoek, J.A.R. van Veen, P.B. Gerritsen, P. Giltay, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen, *Microporous Mesoporous Mater.* **151** (2012) 34-43.
- [37] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, San Diego (1999) 191.
- [38] P.S. Andreão, R.A. Giacomini, A.M. Stumbo, W.R. Waldman, B.R. Filho, *Quím. Nova* **33**, 1 (2010) 212-215.
- [39] *Int. Union Pure Appl. Chem., Handbook* **2** (1976) 57.
- [40] Y. Chang, S. Dong, H. Wang, K. Du, Q. Zhu, P. Luo, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 527-531.
- [41] S. Gao, X. Chen, H. Wang, J. Mo, Z. Wu, Y. Liu, X. Wen, *J. Colloid Sci.* **395** (2013) 515-521.
- (Rec. 15/03/2016, Rev. 28/06/2016, 11/11/2016, Ac. 08/02/2017)