



MARCELA DUARTE MENDES

**ZIRCÔNIA SULFATADA MAGNÉTICA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA ESTERIFICAÇÃO
DE ÓLEOS RESIDUAIS**

LAVRAS - MG

2018

MARCELA DUARTE MENDES

**ZIRCÔNIA SULFATADA MAGNÉTICA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS RESIDUAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica área de química ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Mario César Guerreiro

Orientador

LAVRAS – MG

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Mendes, Marcela Duarte.

Zircônia Sulfatada Magnética: síntese, caracterização e
aplicação na reação de esterificação de óleos residuais / Marcela
Duarte Mendes. - 2018.

70 p.

Orientador(a): Mário César [Guerreiro](#).

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Óleos residuais. 2. Esterificação. 3. Catalisadores
Heterogêneos. I. Guerreiro, Mário César. II. Título.

MARCELA DUARTE MENDES

**ZIRCÔNIA SULFATADA MAGNÉTICA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS RESIDUAIS**

**MAGNETIC SULFATED ZIRCONIA: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION IN THE ESTERIFICATION REACTION OF RESIDUAL OILS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica área de química ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 04 de maio de 2018

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra Eliane Cristina de Resende IFMG

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

LAVRAS

2018

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a produção de óxidos de zircônia sulfatada sem ferro e com diferentes quantidades de ferro para serem utilizados como catalisadores heterogêneos na reação de esterificação do óleo residual cedido pelo Grupo de estudos em Plantas oleaginosas, óleos vegetais, gorduras e biocombustíveis. Para preparação dos materiais a rota de síntese hidrotérmica foi utilizada e nos materiais com presença de ferro, a magnetita foi adicionada nas proporções que representam 2,5%, 5% e 10%, de ferro em relação ao precursor de zircônia. Para o material de zircônia pura, a diferença é que o precursor foi adicionado à base, sem presença de magnetita. Após os materiais serem produzidos foi realizado o processo de sulfatação por impregnação, para o aumento da acidez dos mesmos, onde cada material ficou em contato com uma solução de H_2SO_4 3 molL^{-1} por três horas, sob agitação à temperatura ambiente. Após isso, os materiais foram lavados, secos em estufa e sofreram tratamento térmico, na presença de N_2 em forno. Os catalisadores produzidos foram caracterizados por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), análise Termogravimétrica (TG), Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios X (FRX) e teste de acidez. Observou-se que os materiais apresentaram boa estabilidade térmica e tamanho de cristalitos pequenos. Foi possível a comprovação da sulfatação pelas análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho, Espectroscopia Raman e aumento na acidez. A sulfatação diminuiu a cristalinidade dos materiais, o tamanho do cristalito e aumentou a acidez dos materiais, mas não alterou as fases da zircônia, sendo possível a identificação da zircônia nas fases tetragonal e monoclinica. Pela análise de DRX foi identificado a presença de ferro na sua fase segregada. Foi possível perceber pela análise de FRX que a quantidade de ferro aumentava nos materiais e quantidade de zircônia e sulfato permaneceram constantes. Na reação de esterificação do ácido acético, os materiais sulfatados apresentaram maior conversão do que os materiais que não tinham sofrido o processo de sulfatação, por isso os materiais sulfatados foram escolhidos para serem caracterizados e testados na reação de esterificação do óleo residual. Os materiais sulfatados apresentaram altas conversões de ácidos graxos em ésteres. Sendo que o material que obteve maior conversão foi o material ZrS/10Fe, com 10% de ferro, convertendo 87%. Assim, os materiais sintetizados e estudados apresentaram potencial catalítico para serem utilizados como catalisadores da reação de esterificação de óleos residuais.

Palavras-chaves: Óleos residuais. Esterificação. Óxido de zircônia. Sulfatação.

ABSTRACT

In the present work the production of sulfated zirconia oxides without iron and with different amounts of iron was studied to be heterogeneous catalysts in the esterification reaction of the residual oil. To prepare the materials the hydrothermal synthesis route was used in the materials with presence of iron, the magnetite was added in proportions of 2.5%, 5% and 10% with respect to the precursor zirconia. For the pure zirconia material, the difference is that the precursor was added to the base without presence of magnetite. After the material was produced, the sulfation process was carried out by impregnation, each material was placed in contact with a solution of 3 mol L^{-1} of H_2SO_4 for three hours under ambient temperature. The materials were then washed, dried and calcined in the presence of N_2 in the oven. The catalysts produced were characterized by Vibrational Spectroscopy in the Infrared Region (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TG), X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Fluorescence (FRX) and acidity test. It was observed that the materials exhibited good thermal stability and small crystallite size. It was possible to prove the sulfation by the analysis of Spectroscopy in the Infrared Region, Raman Spectroscopy and increase in acidity. Sulfation decreased the crystallinity of the materials, the size of the crystallite and increased the materials acidity, but did not alter the zirconia phases, being possible to identify the zirconia in the tetragonal and monocyclic phases. The presence of iron in its segregated phase was identified by XRD analysis. It was possible to notice from FRX analysis that the amount of iron increased in the materials and the amount of zirconia and sulphate remained constant. In the esterification reaction of acetic acid, the sulphated materials showed higher conversion than the materials that had not undergone the sulfation process, so the sulfated materials were chosen to be characterized and tested in the esterification reaction of the residual oil. Sulphated materials showed high conversions of fatty acids to esters. The material that obtained the highest conversion was the material $\text{ZrS} / 10\text{Fe}$, with 10% of iron, converting 87%. Thus, the synthesized and studied materials present catalytic potential to be used whit catalyst in the esterification reaction of residual oils.

Keywords: Residual oils. Esterification. Zirconia oxide. Sulfation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
2.1 Óleos residuais.....	11
2.2 Reação de esterificação.....	14
2.3 Catalisadores heterogêneos.....	16
2.4 Óxidos metálicos.....	19
2.5 Óxido de zircônia.....	21
2.6 Zircônia sulfatada.....	23
2.5 Óxidos de ferro.....	27
3 OBJETIVOS.....	30
4 SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Síntese dos materiais.....	30
4.1.1 Síntese da magnetita.....	30
4.2.2 Síntese do óxido de zircônio.....	30
4.1.3 Síntese do óxido de zircônio magnético.....	31
4.2 Sulfatação.....	31
4.3 Caracterização dos materiais.....	32
4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do IV.....	33
4.3.2 Análise Termogravimétrica.....	33
4.3.3 Difratomia de Raios X.....	33
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	33
4.3.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
4.3.6 Fluorescência de Raio X.....	34
4.3.7 Teste de acidez.....	34
4.4 Acidez do óleo.....	35
4.5 Testes catalíticos.....	35
4.5.1 Reação de esterificação do ácido acético.....	35

4.5.2 Reação de esterificação do óleo residual.....	36
4.5.3 Cromatografia gasosa.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Caracterização dos materiais.....	37
5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do IV.....	38
5.1.2 Análise Termogravimétrica.....	42
5.1.3 Análise de Difractometria de Raios X.....	43
5.1.4 Espectroscopia Raman.....	46
5.1.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
5.1.6 Fluorescência de Raio X.....	51
5.1.7 Teste de acidez.....	51
5.2 Acidez do óleo.....	53
5.3 Testes Catalíticos.....	53
5.3.1 Reação de esterificação do ácido acético.....	53
5.3.2 Reação de esterificação do óleo residual.....	58
6 CONCLUSÃO.....	59
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

No recente cenário mundial, uma das questões mais discutidas tanto no âmbito acadêmico quanto no âmbito industrial, é a questão dos problemas ambientais. Sendo que um dos problemas mais importantes estudados e discutidos é o descarte inadequado de resíduos, que prejudica as condições ambientais podendo causar consequências catastróficas. Para reduzir ou até mesmo evitar esse problema, é importante um estudo de como pode ser feito o gerenciamento desses resíduos, utilizando-os, por exemplo, como matéria-prima para a produção de novos produtos que sejam de importância social e econômica.

Neste contexto, se enquadram os óleos residuais, uma vez que o descarte inadequado dos mesmos pode causar grandes danos ao meio ambiente, principalmente no ecossistema aquático. Sendo assim, a utilização dos óleos residuais como matéria-prima para a produção de biodiesel, pode ser uma solução interessante. Ela reduz e evita o impacto causado pelo descarte, além de diminuir o custo de produção do biocombustível, uma vez que por serem considerados resíduos, os óleos residuais têm baixo custo quando comparado a outros óleos vegetais utilizados como matéria prima. Mas esses óleos, devido ao seu alto teor de oxidação e acidez, necessitam de um pré-tratamento, como a reação de esterificação de ácidos graxos, para que haja uma diminuição dos ácidos graxos livres presentes no óleo e aumente a conversão de ésteres.

As reações de esterificação são tipicamente catalisadas por ácidos, utilizando-se catalisadores homogêneos, como ácido clorídrico e sulfúrico. Esses ácidos, como têm sido relatado pelas indústrias, causam uma massiva corrosão nos equipamentos e são de difícil descarte. Diante disso, para tornar a reação de esterificação interessante industrialmente e melhorar sua eficiência como pré-tratamento de óleos residuais, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, como óxidos metálicos, que sejam de fácil separação do meio reacional e que apresentem vantagens técnicas e ambientais, é fundamental. Hoje em dia, a busca por processos limpos e que apresentem elevada conversão com alta seletividade tem contribuído muito para as pesquisas envolvendo o desenvolvimento de catalisadores.

Os óxidos metálicos se apresentam como catalisadores heterogêneos promissores para catalisar diversas reações, principalmente as reações de esterificação

de ácidos graxos, sendo comum o uso de óxidos metálicos simples ou mistos neste tipo de reação. Dentre os óxidos mais estudados para catalisar reações de esterificação estão os óxidos de nióbio, zinco, titânio, tungstênio e zircônia.

Dentre os óxidos metálicos citados, destaca-se o óxido de zircônia. Esse óxido, quando comparado a outros óxidos metálicos, apresenta uma maior acidez e seletividade, além de ser um catalisador ambientalmente correto, o que o torna alvo de várias pesquisas envolvendo catálises ácidas em geral e principalmente reações de esterificação. Uma maneira eficiente de deixar materiais produzidos a partir de óxido de zircônia ainda mais ácidos é a modificação do óxido com ânions que apresentam excelentes propriedades ácidas, como ânions sulfato e fosfato. A sulfatação de óxidos está ganhando bastante destaque nas pesquisas envolvendo a produção de catalisadores heterogêneos ácidos. Além da sulfatação, a magnetização do material pode ser também um caminho promissor, facilitando a sua separação ao final do processo, sendo possível reutilizá-lo em vários ciclos catalíticos e consequentemente aumentando o seu tempo de reuso.

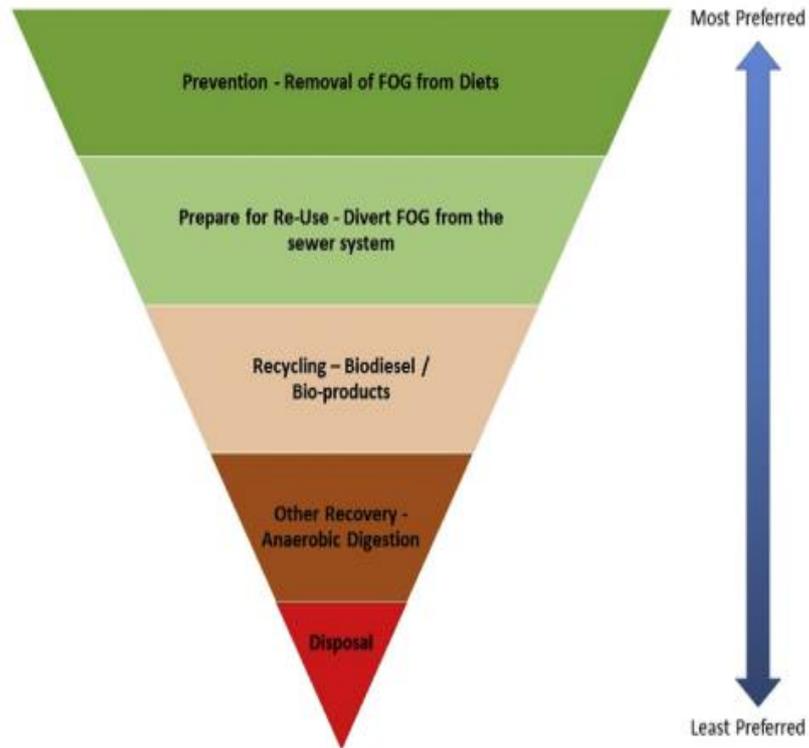
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óleos residuais

Óleos residuais são óleos provenientes de processos de fritura e são obtidos a partir de restaurantes, lanchonetes, hotéis e indústria. Existem muitos óleos e resíduos gerados em um país. Sendo que, de acordo com um projeto Europeu chamado RecOil, é estimado que 2,5L de óleo de cozinha ou óleo residual são gerados por pessoa por ano (European Biomass Industry Association, 2015). Apesar de serem óleos com alto teor de oxidação e ácidos graxos livres (10 a 25%), como resultado do processo de fritura, estes óleos ainda conservam a maioria dos seus grupos triglicéridos, com propriedades físicas e químicas semelhantes aos seus óleos de origem (RINCÓN et al., 2014; ZHANG; DUBU; LEE, 2014).

O descarte de óleos e gorduras residuais é um problema significativo em muitas partes do mundo. Um descarte inadequado pode causar sérios problemas ambientais, principalmente em ecossistemas aquáticos, causando depleção de oxigênio, sufocamento de organismos da superfície e toxicidade para fauna aquática. Estes problemas ambientais podem ser sanados por meio de um gerenciamento apropriado desses óleos. Mas, para efetivamente gerenciar os óleos residuais a hierarquia de resíduos deve ser respeitada. A hierarquia de resíduos consiste em usar o método de prevenção como método preferido para enfrentar os resíduos, mas quando isso não é viável, os 3Rs (reduzir, reutilizar ou reciclar) são as próximas opções (Figura 1). Uma gestão sustentável dos resíduos baseia-se no ideal de que os resíduos passam a se tornar recursos, potencialmente criando uma economia circular e um ambiente urbano sustentável em torno de um fluxo de resíduos renováveis (SALAM, 2016; MOHAMMADSHIRAZI, 2014; PAPARGYROPOULOU et al., 2014; WALLACE et al., 2017).

Figura 1 - Hierarquia de resíduos em relação ao gerenciamento dos óleos residuais.

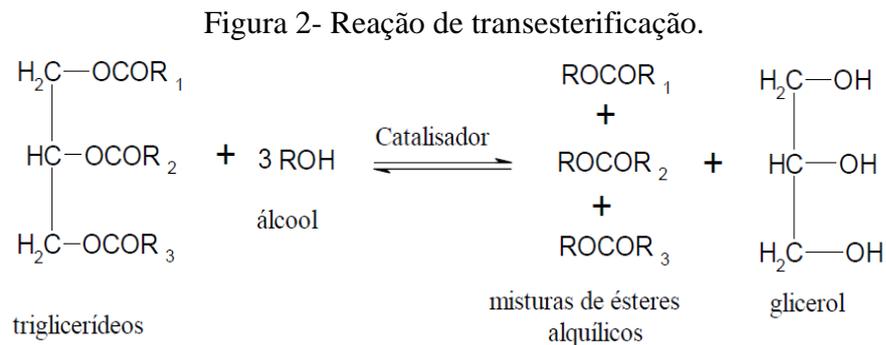


Fonte: European Parliament Council, 2008.

Nesse sentido, um tipo de gerenciamento apropriado para os óleos residuais é a utilização dos mesmos como matéria-prima para a produção de biodiesel. Uma análise do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) revela que a soja é a principal matéria-prima utilizada no Brasil, correspondendo a 79,14% da produção nacional de biodiesel em 2016, seguida do sebo bovino em 16,3%, do óleo de algodão em 1,03% e de outras matérias-primas, incluindo os óleos residuais, que contribuem com apenas 3,51% do total. Sendo que, o preço dessas oleaginosas e sua disponibilidade são parâmetros importantes a se considerar quando estas são escolhidas como matérias-primas para produzir biodiesel. O que torna além da questão ambiental discutida acima, o óleo residual ainda mais interessante como matéria-prima, uma vez que por serem considerados resíduos, os óleos residuais são mais baratos que outras matérias-primas, o que diminui o custo do biodiesel produzido, podendo torna-lo mais competitivo economicamente no mercado nacional (JESUS, 2013; ANP, 2017).

O biodiesel é um biocombustível renovável, degradável e não tóxico, constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos e pode ser obtido via reação de

transesterificação (Figura 2), também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais. Ao final da reação, além da formação de biodiesel, também há a formação de glicerol, que é mais denso, fica na parte inferior e deve ser separado do biodiesel. Essa reação pode ser catalisada por catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Industrialmente é catalisada por catalisadores básicos homogêneos. (REYERO, et al., 2013; SANDESH, et al., 2016; ARZAMENDI, et al., 2008; HIPÓLITO, 2014).



Fonte: Do autor, 2018.

Catalisador é uma substância química que é capaz de aumentar a velocidade da reação, sendo que sua utilização ocorre na etapa inicial do mecanismo de reação e regenera na etapa seguinte. Assim, o emprego de catalisadores torna possível obtenção de um produto final com economia de energia podendo afetar a velocidade da reação e a seletividade da matéria-prima. A catálise é essencialmente um fenômeno químico e, portanto, a capacidade de cada substância de atuar como catalisador depende da sua natureza química. Quanto ao uso, os catalisadores são encontrados nos mais diversos setores industriais, como na indústria petroquímica, química, de refino em reações de hidrotatamento e craqueamento catalítico e, no combate à poluição ambiental, reduzindo a emissão de poluentes gerados pela indústria petrolífera e pelos motores à combustão (FIGUEIREDO, 1989; SILVA, 2011).

Na literatura é possível encontrar pesquisas que envolvem a utilização de óleos residuais como matéria-prima para produção de biodiesel. Nye et al (1983) investigaram a reação de transesterificação de óleos residuais de fritura com diferentes álcoois como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e 2-etoxietanol, em meio ácido e básico. A partir dos resultados, foi observado que o maior rendimento foi obtido com metanol em meio alcalino. Já segundo Mittlebach e Tritthart (1988), a

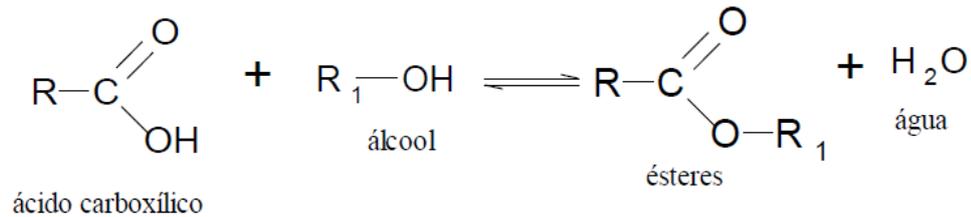
utilização de biodiesel proveniente de óleos residuais de fritura em motores a diesel mostraram ótimos resultados e mostraram também que este biodiesel apresentou características bastante semelhantes ao biodiesel produzido por óleos refinados. Atualmente, Shuanglan, Ying e Wenyong, (2017) mostraram que é possível obter altas taxas de conversão de ésteres (80-94%), na presença de catalisador, utilizando óleos residuais com diferentes teores de ácidos graxos, como matéria-prima.

Apesar das vantagens da utilização de óleos residuais como matéria-prima para a produção de biodiesel, existem algumas limitações no processo de transesterificação convencional quando se usa esse tipo de óleo. Industrialmente, como citado anteriormente na explicação da reação de transesterificação, o biodiesel é produzido por transesterificação alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores, mas a utilização de catalisador básico homogêneo exige que o óleo empregado como matéria-prima seja refinado (baixo teor de acidez), caso contrário parte do catalisador será utilizado para neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo, favorecendo a reação paralela indesejada de saponificação e formando grandes quantidades de sabões. Para que isso não aconteça, seria necessário um processo de pré-tratamento destes óleos, como a reação de esterificação, que irá diminuir a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo, para que a posterior reação de transesterificação alcalina e produção do biodiesel sejam viáveis. Muitos estudos atuais buscam por um processo ideal que consiga converter qualquer matéria-prima, independente da sua origem (animal, vegetal ou residual) em biodiesel (VERZIU et al., 2011; SHARMA; BAROI; DALAI, 2014).

2.2 Reação de esterificação

A reação de esterificação (Figura 3) consiste na reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) produzindo ésteres metílicos ou etílicos dependendo do álcool utilizado, sendo geralmente catalisada por um ácido forte. A esterificação pode ocorrer sem a presença de catalisador, mas como os ácidos graxos são ácidos fracos, a reação é muito lenta, levando muito tempo para chegar ao equilíbrio (LIMA, 2014; PEREIRA et al., 2014; RICHEL, 2011).

Figura 3- Reação de esterificação.



Fonte: Do autor, 2018.

Vários parâmetros de reação devem ser avaliados para que haja uma conversão alta de ácidos graxos em ésteres e a reação de esterificação seja eficiente. Um primeiro parâmetro é a escolha do álcool. Entre os álcoois orgânicos, o metanol e o etanol são os mais utilizados. Apesar de o etanol ser largamente produzido no Brasil e ser ecologicamente correto, o metanol é mais apropriado para a reação de esterificação pois, apresenta maior habilidade de absorção ao ácido graxo do que o etanol devido a sua maior polaridade. Essa maior polaridade ainda confere a reações catalisadas na presença de metanol uma menor temperatura e um menor tempo de reação em relação às reações catalisadas na presença de etanol. Teoricamente, 1 mol de ésteres é produzido a partir de 1 mol de álcool e 1 mol de matéria-prima. Mas, como a reação de esterificação é uma reação reversível é necessária à utilização de um excesso de álcool (SINHA; AGARWAL; GARG, 2008; MOTASEMI; ANI, 2012; LEUNG; WU, 2010; ZHANG et al., 2010; ZHANG; DING; SHAO, 2012).

A concentração do catalisador é outro parâmetro importante, uma vez que a conversão de ácidos graxos pode ser afetada por uma dosagem inadequada de catalisador aplicado. Uma maior quantidade de catalisador aumenta o número de sítios ácidos ativos presentes na reação e consequentemente aumenta a conversão dos ácidos graxos em ésteres em um menor tempo de reação (LIANG; XIAO, 2013; XIE; SHAO, 2014).

A temperatura, o tempo de reação e a agitação também são parâmetros que podem afetar a conversão de ácidos graxos em ésteres. A atividade do catalisador aplicado está altamente relacionada com a temperatura da reação, um aumento na temperatura, aumenta o grau de agitação das moléculas e aumenta a solubilidade dos reagentes, resultando em uma maior conversão de produtos. Em relação ao tempo, no caso de um curto tempo operacional, as moléculas de ácido graxo não são capazes de

se converterem em éster. Em um tempo maior de reação terá uma maior quantidade de partículas em movimento e uma maior transferência de calor entre as mesmas. Já em relação a agitação, como a reação é uma mistura de reagentes (catalisador, matéria-prima e álcool), que são imiscíveis, uma agitação contínua é necessária para melhorar a transferência de massa entre as fases imiscíveis (GAO et al., 2015; CHEN et al., 2012; MEHER; DHARMAGADDA; NAIK, 2006; OBERMAYER; DAMM; KPPE, 2013)

Quando se utiliza óleos não refinados como matéria-prima, esses apresentam um alto teor de ácidos graxos livres, que conseqüentemente podem ser esterificados produzindo ésteres. Geralmente, nesta reação emprega-se catalisadores homogêneos como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e ácido p-toluenos que são corrosivos, perigosos e são difíceis de serem descartados. Assim, a fim de utilizar óleos e gorduras residuais (OGR) como matéria-prima, o desenvolvimento de catalisadores eficientes para este tipo de reação é muito importante, como catalisadores sólidos que podem ser reutilizados no final do processo e sejam de fácil separação (CARMO et al., 2009; SRILATHA et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2011; LIMA et al., 2014; PEREIRA et al., 2014; RICHEL et al., 2011).

2.3 Catalisadores heterogêneos

Catalisadores podem ser divididos em catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Catalisadores homogêneos estão na mesma fase em que os reagentes, já os catalisadores heterogêneos estão em uma fase diferente dos reagentes. Quando o catalisador se encontra na mesma fase dos produtos, são necessários custos extras com a sua recuperação e também com o tratamento dos efluentes gerados. Neste contexto, catalisadores heterogêneos podem ser promissores e ajudar nas limitações da esterificação ácida homogênea de óleos residuais (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; VYAS; VERMA; SUBRHAMANYAM, 2010).

Grandes esperanças são depositadas na aplicabilidade de catalisadores heterogêneos, principalmente em reações de esterificação de ácidos graxos, porém para que eles sejam competitivos algumas características são desejáveis: (DABDOUB; BRONZEL, 2009):

- Deve ser tolerante a presença de água e ácidos graxos livres (AGLS);

- Deve atuar em temperaturas moderadas a elevadas e pressões baixas;
- Deve ser insolúvel no meio reacional e atuar de forma heterogênea;
- Deve ser reutilizável e de fácil separação;
- Apresentar alta eficiência e atividade;
- Não deverá atuar em reações paralelas, como reações de formação de sabão;
- De preferência ser de fácil obtenção comercial e baixo custo;
- Deve promover reações rápidas permitindo sua utilização em regime contínuo.

Na literatura é possível encontrar várias descrições sobre pesquisas em relação a produção e aplicação de catalisadores heterogêneos em reações de esterificação. Nascimento et al. (2011) preparou catalisadores heterogêneos, como o caulim, para esterificação do ácido oleico com metanol. Os materiais foram impregnados com ácido sulfúrico. A acidez dos catalisadores mostrou a presença de sítios ácidos de Brønsted - Lowry e Lewis e de acordo com os resultados apresentados o caulim pode ser considerado um catalisador promissor para catalisar reações de esterificação de ácido oleico. Já SathyaSelvabala et al. (2011) demonstrou que a zeólita H-modernite tratada com ácido fosfórico pode ser uma alternativa interessante para a catálise homogênea da esterificação de ácidos graxos. Zatta et al. (2011) investigou a esterificação etílica e metílica do ácido láurico usando argila como halosita. A partir dos resultados obtidos foi possível perceber que a halosita é um material barato e promissor para reações de esterificação envolvendo ácidos graxos. Na Tabela 1 estão representados alguns catalisadores heterogêneos encontrados na literatura que são utilizados como catalisadores da reação de esterificação de ácidos graxos.

Tabela 1- Catalisadores heterogêneos ácidos para reação de esterificação.

Catalisador	Matéria-prima	Temperatura	Referência
Caulim	Ácido oleico	160°C	NASCIMENTO, 2011
Haloisita	Ácido láurico	160°C	ZATTA, 2011
WO₃/ZrO₂	Óleo residual	140°C	PARK, 2010
ZnO/ZrO₂	Graxa	200°C	KIM, 2011
SO₄/ZrO₂	Óleo de colza e ácido mirístico	120-170°C	RATTANAPHRA, 2011
Resina de troca iônica	Óleo de soja e ácido oleico	100°C	TESSER, 2010
Amberlyst	Óleo de soja e ácido oleico	80°C	PARK, 2010
Amberlyst	Óleo de cozinha de girassol e ácido oleico	100°C	SON, 2011
Complexos ácidos de organozircônio	Vários ácidos graxos	80°C	KATO, 2017

Fonte: Adaptada de BORGES, 2012

De acordo com Dabdoub e Bronzel (2009), uma descrição na literatura sobre o emprego industrial de catalisadores heterogêneos em reações de esterificação, envolve o uso de um catalisador à base de nióbio na reação de esterificação para produção de biodiesel a partir de ácidos graxos destilados de óleo de palma (dendê). Neste caso, o álcool empregado foi o metanol.

Catalisadores heterogêneos sólidos que apresentam mesoporos ganharam bastante destaque nas pesquisas. Outros catalisadores sólidos, como os óxidos metálicos podem ser um tipo interessante de catalisador para reações de esterificação seguida de transesterificação (DEHKHODA; ELLIS, 2013; AL-HAMAMRE; YAMIN, 2014; ANAND, 2013).

Um dos problemas com o uso de catalisadores heterogêneos é a perda de atividade ou massa dos mesmos devido à lixiviação no meio reacional. Quando isso

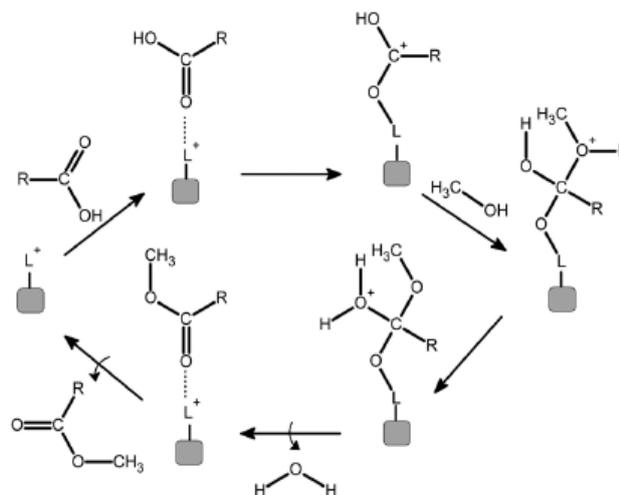
acontece, os catalisadores precisam ser recuperados por meio de reativação e podem estar atuando via de mecanismos reacionais homogêneos ao invés de heterogêneos, ou pelos dos dois mecanismos simultaneamente. Dessa maneira, é de interesse acadêmico e industrial o estudo do motivo da lixiviação de catalisadores heterogêneos, a fim de descobrir um meio de evitar essa perda do catalisador e melhorar sua eficiência catalítica (NGAMCHARUSSRIVICHAI; TOTORAT; BUNYAKIAT, 2008; KISS et al., 2006).

2.4 Óxidos metálicos

Óxidos metálicos sólidos apresentam grande potencial para catalisar reações de esterificação, uma vez que os mesmos apresentam grande versatilidade, sendo fácil alterar a força dos sítios ácidos e básicos dos mesmos a fim de melhorar o desempenho das reações de transesterificação e esterificação (TEO, 2017).

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a esterificação de óleos residuais. Para um melhor entendimento da ação destes catalisadores, é apresentado a seguir o mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação (Figura 4).

Figura 4 - Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo.



Legenda: “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” representa o ácido graxo
 Fonte: RAMOS; MANGRICH; CORDEIRO, 2011.

A partir da Figura 4, é possível observar que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas pela superfície do catalisador (óxido metálico) através da interação ácido-base entre os elétrons disponíveis do oxigênio da carbonila do ácido e o metal “L” presente no catalisador. Essa adsorção causa um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico favorecendo o ataque nucleofílico do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Este intermediário passa por eliminação de uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador heterogêneo. Em seguida, há uma dessorção do monoéster, fazendo com que a superfície do catalisador fique livre para participar de outros ciclos catalíticos (RAMOS; MANGRICH; CORDEIRO, 2011)

Óxidos metálicos com características básicas como CaO, MgO, e óxidos bimetálicos como Mg/Al, Mg/Zr, Mg/La, CaO/ZnO e Li/CaO são estudados extensivamente como catalisadores da reação de transesterificação, uma vez que apresentam uma maior atividade para esta reação do que óxidos metálicos ácidos. Os óxidos metálicos com características ácidas são estudados para catalisarem reações de esterificação, como óxidos metálicos sulfatados ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{SnO}/\text{SZ}/\text{SiO}_2$), zeólitas, heteropoliácidos suportados com TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 . Óxidos de manganês MnO_2 , Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 são eficazes tanto para reação de transesterificação de triacilglicerídeos como para reação de esterificação de ácidos graxos livres (NASREEN, 2016; SANTACESARIA et al., 2012; ABDULKAREEM-ALSULTAN et al., 2016; KAUR; ALI, 2015).

Esses óxidos podem ser sintetizados a partir de alguns métodos como: coprecipitação, método sol gel, impregnação, combustão, refluxo, troca iônica, método hidrotermal, entre outros. Mas para alguns desses tipos de síntese podem existir algumas desvantagens como: a necessidade constante de controlar o pH, longo período de tempo necessário para a síntese e o uso de reagentes caros (HASHEMZEHI; SAGHATOLESLAMI; NAYEBZADEH, 2016; COSTA, 2013). Os métodos descritos de síntese de óxidos metálicos mais frequentemente usados são:

- Coprecipitação: Neste método utiliza-se um ou dois sais solúveis precursores do metal de interesse que serão neutralizados, por da adição de uma base, para a posterior formação de precipitado ou coprecipitado do correspondente gel do óxido metálico.
- Método Sol-gel: Neste tipo de síntese, um precursor metalorgânico é misturado aos sais precursores do metal de interesse, para formar uma solução

homogênea. Neste processo, a temperatura e pH devem ser cuidadosamente controlados durante a hidrólise. As partículas coloidais formadas apresentam diâmetro aproximado de 10nm. A partir do crescimento dos cristais há a formação do gel do óxido. Na etapa de eliminação do solvente podem ser formados, xerogéis, quando o gel é submetido a tratamento térmico ao ar, ou aerogel, quando o gel é submetido a condições supercríticas.

- Troca iônica: Este método consiste na troca dos grupos hidroxil ou prótons do suporte por espécies iônicas (catiônicas ou aniônicas). O controle de pH é fundamental para interação entre o suporte e o precursor do metal.
- Impregnação: No método de impregnação, mantêm-se o suporte em contato com uma solução que contém o metal de interesse a ser depositado no suporte, por um tempo determinado. A suspensão formada é, posteriormente aquecida sob agitação constante até à completa evaporação do solvente e dispersão do metal no suporte (SOHN; JANG, 1991).
- Método hidrotérmico: Neste processo de síntese, uma solução do metal precursor, é adicionada vagarosamente a uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), com uma agitação constante e um determinada temperatura. Após a adição total da solução do metal precursor na solução de base, a solução final é deixada em envelhecimento sob refluxo, a fim de minimizar a perda de vapores. Após o tempo de refluxo, a suspensão formada deve ser lavada para total neutralização e filtrada. Alto rendimento, baixo custo, e ser um método ecologicamente correto, são algumas das principais características que diferenciam o método hidrotérmico de outros métodos convencionais e justifica a escolha desse método como método principal para a síntese dos materiais produzidos neste trabalho de dissertação.

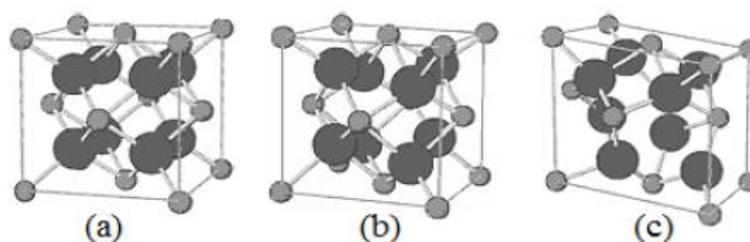
2.5 Óxido de Zircônio

Entre os óxidos metálicos mais utilizados destaca-se a zircônia. O óxido de zircônio vem sendo estudado a mais de 30 anos, como sendo o único óxido de metal que tem quatro propriedades químicas em sua superfície: propriedades ácidas e básicas e as propriedades oxidantes e redutoras. Este óxido exhibe propriedades físicas e químicas vantajosas, além da sua alta estabilidade térmica, o óxido de zircônia

apresenta alta resistência à corrosão e propriedades ácidas. Essas vantagens tornam materiais feitos a partir de zircônia, adequados para aplicações em materiais estruturais, células de combustíveis e catalisadores, sendo que sua grande aplicação é como catalisador ácido, podendo ser utilizado em reações de isomerização de isobuteno, craqueamento catalítico, alquilação e esterificação de ácidos graxos (TANABE; YAMAGUCHI, 1994; RUIZ-ROSAS, 2011; GANAPATI, 1999; REDDY, 2009; VARTULI, 1999).

Em todas as aplicações do óxido de zircônio, sua estabilidade polimórfica é muito importante. Sabe-se que a zircônia apresenta três de fases cristalinas (Figura 5), que se convertem à medida que aumenta-se a temperatura. A fase monoclínica é estável até 1170°C, nesta fase o óxido de zircônio possui átomos de zircônio com número de coordenação sete e apresenta estrutura consistindo de dois arranjos de átomos de oxigênio. A fase tetragonal é estável até 2370°C, esta fase é caracterizada pela presença de um átomo de zircônio com número de coordenação oito e dois arranjos de átomos de oxigênio com comprimento de ligação de 2,445 Å e 2,065 Å. Já a fase cúbica ocorre até a fusão em 2706°C. Nesta fase cada átomo de zircônio é cercado por oito átomos de oxigênio equidistantes e cada átomo de oxigênio está tetraedricamente coordenado por quatro átomos de zircônio. Para maiores características ácidas, uma maior densidade da fase tetragonal em relação à monoclínica é importante, sendo que a fase tetragonal pode ser mais estável em temperatura ambiente pela adição de dopantes na rede, como por exemplo, CaO, MgO, Y₂O₃ e CeO₂ (LEE et al., 1997; CAPEL; MOURE; DURA, 2002; HESLOP; JONES, 1976; SMART; MOORE, 1992).

Figura 5 - Fases cristalinas da zircônia.



Legenda: (a) zircônia cúbica, (b) zircônia tetragonal e (c) zircônia monoclínica.
Fonte: MARQUES, 2015.

A zircônia e os outros elementos do seu grupo diferem dos outros metais de transição que os seguem, por possuírem forte tendência a exibirem estado de oxidação 4+. O óxido de zircônio apresenta uma maior seletividade em relação a outros catalisadores ácidos, como a alumina, por exemplo. O que torna esse catalisador mais interessante para catalisar reações de esterificação. Além de catalisador, os materiais de zircônia também podem ser utilizados como suporte catalítico (DENG et al., 2008).

A produção e utilização do óxido de zircônio em reação de esterificação vêm sendo bastante estudada e vários artigos relacionados podem ser encontrados na literatura. O óxido de zircônio dopado com tungstênio, por exemplo, foi examinado como catalisador da reação de esterificação de ácidos graxos de óleos vegetais, atingindo alta atividade e sem lixiviação. A forte acidez desse catalisador foi uma das razões da sua alta atividade (LEE; SAKA, 2010). Kim et al. (2011), desenvolveu um catalisador misto a base de óxido de zircônio e óxido de zinco (ZnO/ZrO_2) para atuar na reação de esterificação de ácidos graxos. O catalisador apresentou um alto rendimento e uma alta durabilidade. Atualmente, Gopinath et al. (2017), sintetizou catalisadores sulfatados de zircônia e sílica ($SO_4/Zr-KIT-6$), com diferentes quantidades de zircônia, pelo método hidrotérmico para atuarem como catalisadores das reações tanto de esterificação como de transesterificação do ácido oleico. Os catalisadores apresentaram uma alta conversão em ésteres na reação de esterificação (96%) maior que na reação de transesterificação (85%), apresentaram também uma alta estabilidade e atuaram em três ciclos catalíticos consecutivos com alta atividade.

2.6 Zircônia sulfatada

Outra classe de catalisadores que tem despertado grandes interesses são os óxidos modificados com ânions que apresentam excelentes propriedades ácidas. Dentre esses, o sulfato de zircônio, ou zircônia sulfatada (SZr), vem sendo relatado como um excelente catalisador sólido ácido, por catalisar inúmeras reações em uma ampla faixa de temperatura. Holm e Bayle, em 1962, foram os primeiros a preparar e utilizar a SZr como catalisador em reações de isomerização de hidrocarbonetos. No final dos anos 1970, a SZr voltou a despertar interesse, quando Hino e Arata (1979) mostraram que o butano poderia ser transformado em isobutano em temperatura ambiente utilizando SZr. Atualmente, o grande interesse nesse catalisador é atribuído,

devido à sua alta eficiência, à sua baixa toxicidade, facilidade de manipulação e por não ser carcinogênico. Consequentemente, SZr tem sido considerado como um catalisador ambientalmente correto (CHUA et al., 1966).

A zircônia sulfatada também conhecida como sólido superácido, obtida pela impregnação com ânions sulfato, exhibe forte tendência em diminuir o caráter altamente covalente da ligação $-S=O$, quando uma molécula de base for adsorvida pelo cátion metálico central, gerando um efeito indutivo eletrônico do átomo do metal ligado ao grupo sulfato, reforçando assim o caráter ácido do metal. A forte tendência de um complexo de reagir com uma base, interagindo com os elétrons da molécula básica é um forte indício que o catalisador é um catalisador superácido. Assim, a acidez desses sólidos seria resultante da estrutura dos sítios ácidos e das espécies sulfatos presente na superfície (TANABE et al., 1986).

Os sólidos superácidos podem ser obtidos a partir de algumas formas: suportando um líquido superácido em um sólido ou aumentando a acidez intrínseca do sólido adicionando-se um outro ácido ao mesmo. É possível preparar catalisadores à base de óxidos de metais sulfatados por vários métodos, dependendo da sua aplicação. Os métodos diferem-se principalmente em relação ao precursor metálico empregado, ao agente precipitante, ao precursor íon sulfato, ao método de impregnação e calcinação. O ácido sulfúrico, o sulfato de amônio, o ácido sulfídrico, e o dióxido de enxofre são as fontes mais comuns de íon sulfato utilizadas na preparação de catalisadores de óxidos metálicos sulfatados (JIN; YAMAGUCHI; TANABE, 1986).

Apesar da intensa pesquisa sobre a SZr, sua estrutura é bastante controversa. São apresentados diversos modelos estruturais, na literatura, para a zircônia sulfatada e para a formação dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry e Lewis. Entretanto, os modelos propostos pelos autores divergem (Figura 6), quanto à forma como os grupos sulfatos estão coordenados à superfície (BRUM, 2010).

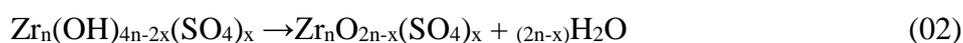
Figura 6 - Modelos propostos para a superfície da zircônia sulfatada.

Autores	Modelo de superfície	Autores	Modelo de superfície
Arata e Hino (1990)		Bensitel et al. (1988)	
Yamagushi et al. (1990)		Riemer et al. (1994)	
Noda et al. (2007) (Fase tetragonal desidratada)		Kustov et al. (1994)	
Noda et al. (2007) (Amorfa)		Adeeva et al. (1995)	
While et al. (1995)		Morterra et al. (1994)	

Um modelo proposto na literatura que explica o mecanismo de sulfatação do óxido de zircônio por impregnação, o mesmo usado neste trabalho, foi proposto por Liu et al. (2012). Nesse modelo o processo de sulfatação ocorre por duas etapas. A primeira etapa consiste na incorporação dos ânions sulfatos na superfície do zircônio durante o processo de impregnação e subsequente secagem (Reação 1).



Na segunda etapa, ocorre a formação do complexo sulfatado pela perda de água, durante o tratamento térmico de acordo com a Reação 2.

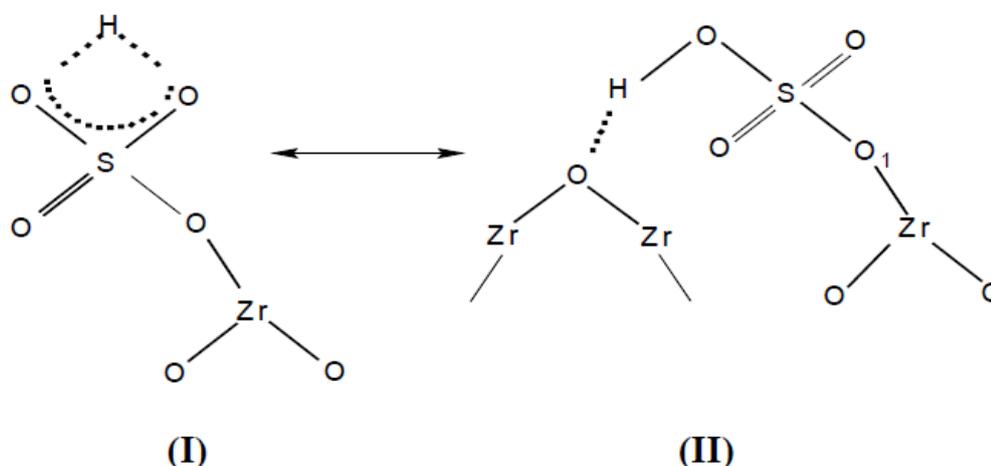


Alguns autores, afirmam que os íons de sulfato no óxido de zircônio sulfatado não estão localizados somente na superfície, mas nos interstícios do zircônio, ocupando sítios intersticiais da rede. Sendo que cada átomo de zircônio está coordenado a oito oxigênios de maneira diferente. Quatro ligações Zr-O são mais

curtas que as outras quatro ligações. As ligações mais curtas constituem um tetraedro distorcido e as ligações mais longas outro tetraedro distorcido. O átomo de zircônio pode, então, interagir com adsorventes na superfície por meio de dois sítios de coordenação vazios. Os sítios de coordenação na superfície podem ser ocupados por espécies de enxofre oxigenadas. Assim, esses átomos acabam por estabilizar a fase tetragonal do zircônio. Além disso, a presença do sulfato no óxido de zircônio modifica as propriedades físicas e texturais dos catalisadores inibindo a sinterização e a diminuição da área superficial específica do zircônio, conferindo a esse sólido, características de grande interesse industrial (PARERA, 1992; HUA et al., 2000).

É possível encontrar na literatura alguns modelos propostos para explicar a força dos sítios ácidos do óxido de zircônio sulfatado. Kotov et al. (1977), propuseram um modelo para explicar os sítios ácidos. Na figura 7 está representado o modelo. Os sítios ácidos de Bronsted (doadores de prótons) presentes na estrutura do óxido sulfatado seriam provavelmente, prótons formando ligações multicentradas com ânions sulfato (estrutura 1), enquanto os sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons), seriam os três átomos de zircônio com deficiência eletrônica, devido ao efeito indutivo dos íons sulfato. Nesse modelo, o sulfato apresenta-se ligado ao oxigênio da zircônia pelo do grupo hidroxila (estrutura II).

Figura 7- Modelos propostos por Kotov et al. (1977)



Fonte: GARCIA, 2003

A zircônia sulfatada foi estudada por Rattanaphra et al. (2011), como catalisador da reação de esterificação do ácido mirístico na presença de triglicerídeos. Foi observado que a medida que a concentração de metil éster de ácido mirístico aumentava, a concentração de ácidos graxos decaía drasticamente nos primeiros vinte minutos de reação. Atualmente Raia et al. (2017) sintetizou óxido de zircônio sulfatado, a partir do método de precipitação para atuar nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação do óleo *Jatropha Curcas L.* e obteve significativas conversões dos ácidos graxos em ésteres. Diante disso, pode-se perceber que o óxido de zircônio sulfatado apresenta características interessantes para atuar como catalisador ácido da reação de esterificação de óleos residuais. Para torná-lo ainda mais atrativo, a sua magnetização com adição de um óxido de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4), por exemplo, pode melhorar a sua recuperação no final do processo, para que o mesmo possa atuar em muitos ciclos catalíticos.

2.7 Óxidos de ferro

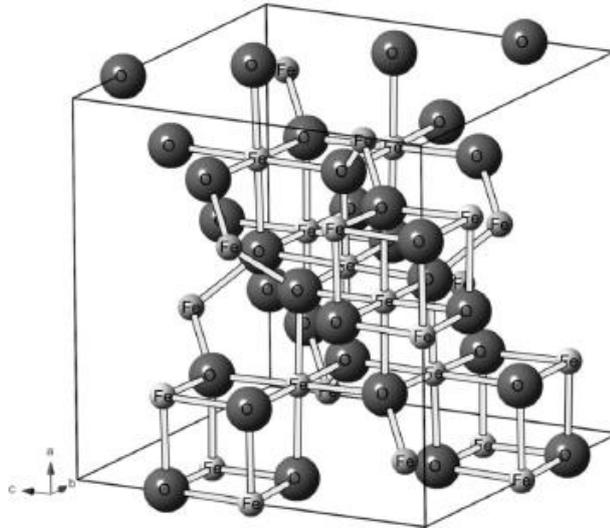
O ferro é o elemento mais abundante da terra. Uma parte do ferro, de origem meteórica, se encontra no seu estado livre e a maior parte se encontra combinado com oxigênio, silício ou enxofre. O ferro pode apresentar dois estados de oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}), sendo que a maior parte do ferro encontrado na crosta terrestre está presente na

forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidado na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferros de ocorrência natural são hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) 70% em massa de ferro, goethita (αFeOOH) 63% em massa de ferro e magnetita ($\alpha\text{Fe}_3\text{O}_4$) 72 % em massa de ferro. Esses óxidos contendo ferro apresentam uma química muito interessante, devidos às suas propriedades magnéticas, elétricas, semicondutoras, morfológicas e físico-químicas (COEY, 1980; GUIMARÃES, 2008).

Os materiais ferrimagnéticos apresentam temperatura crítica, também conhecida como temperatura de Curie. A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos à perda de magnetismo, tornando-se materiais paramagnéticos, é da mesma ordem de grandeza dos materiais considerados ferromagnéticos e aumenta com o aumento da temperatura. A temperatura de Curie da magnetita é de aproximadamente 575°C (PADILHA, 2007).

A magnetita é um óxido de ferro da classe dos ferrimagnéticos. Ela apresenta em sua estrutura os íons de ferro em dois estados de oxidação diferentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Devido à presença desses dois tipos de íons a fórmula da magnetita pode ser escrita de duas maneiras: Fe_3O_4 e $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Sua estrutura (Figura 8) é semelhante à da montmorilonita, formada por uma estrutura cristalina cúbica chamada de spinel invertida. Essa estrutura é composta por íons O^{2-} coordenados aos dois tipos de ferro. Os íons Fe^{3+} estão divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, e o momento magnético resultante da presença desses íons é nulo. Mas, todos os íons Fe^{2+} estão nos interstícios octaédricos, sendo estes íons os responsáveis pela saturação ou comportamento magnético da magnetita. Devido a esse comportamento magnético, aos processos envolvidos na síntese e sulfatação dos materiais sintetizados e por ter maior quantidade de ferro em sua estrutura em relação aos outros óxidos de ferro, que a magnetita foi escolhida como o óxido de ferro para gerar a magnetização dos materiais sulfatados a base de zircônia. (SANTANA; RAMOS; FABRIS, 2008; SILVA; BERNADOU; GARGIA, 1994; CORNELL; SCHWERTMANN, 2000; COSTA et al., 2006).

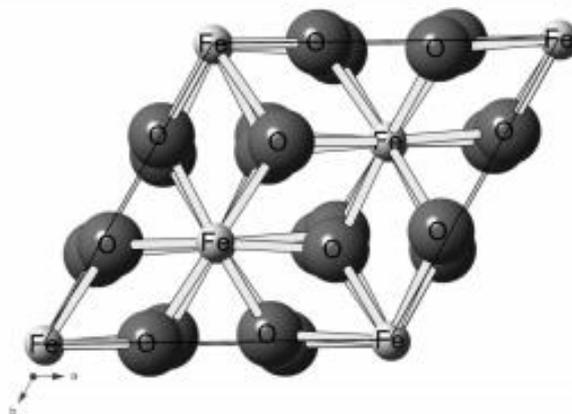
Figura 8- Estrutura da magnetita



Fonte: OLIVEIRA, 2013.

Quando submetida a tratamento térmico, o óxido de ferro na fase magnetita pode se transformar em óxido de ferro na fase hematita. A hematita (Fe_2O_3) é o óxido de ferro semiconductor conhecido a mais tempo pelo homem e está presente em solos e rochas. Apresenta uma cor de vermelho sangue, de onde se origina o nome hematita. Sua estrutura consiste em lâminas de octaedros (Figura 9) compartilhando arestas, sendo que dois terços dos sítios são ocupados por ferro no estado de oxidação 3+ e o restante arranjado regularmente formando anéis hexagonais de octaedros. A hematita é um óxido de ferro também conhecido por suas propriedades magnéticas, sendo classificado como um óxido ferromagnético. Esse óxido de ferro vem sendo extensivamente estudado para catalisar reações fotocatalíticas (GUIMARÃES et al., 2008; SILVA et al., 2011; MENG et al., 2011).

Figura 9- Estrutura da hematita.



Fonte: OLIVEIRA, 2013.

3 OBJETIVOS

Diante das considerações mostradas anteriormente, este estudo tem como objetivo geral a síntese e caracterização dos materiais do óxido de zircônio sulfatado puro e dos óxidos de zircônia sulfatados magnéticos com diferentes quantidades de ferro, para serem usados como catalisadores heterogêneos da reação de esterificação de óleos residuais.

Para atingir este objetivo, a seguinte estratégia experimental foi seguida: (i) sintetizar o óxido de zircônio sulfatado puro e os óxidos de zircônio sulfatados magnéticos com diferentes quantidades de ferro (ii) caracterizar e testar as atividades catalíticas dos materiais na esterificação de óleos residuais.

4 SEÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos materiais

4.1.1 Síntese da magnetita

Em um recipiente contendo 900 mL de uma solução de 13,5g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 27g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2:3 mol/mol de Fe (II) e Fe (III)), em banho termostatizado na temperatura de 85°C, foi realizado o gotejamento de 90 mL de uma solução de NH_4OH 25% (m/m). Após 24 horas, foi separado o precipitado da solução em excesso por centrifugação, e o material sólido foi lavado com água deionizada até atingir a neutralidade. O material foi seco na estufa a 50°C e triturado em um almofariz.

4.1.2 Síntese do óxido de zircônio

Para a síntese do óxido de zircônio, o material foi sintetizado de acordo com a metodologia adaptada de Chuah (1999). O material foi produzido a partir da reação entre $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em solução (10 % em massa) e solução de NaOH 5 molL⁻¹. A solução de oxicloreto de zircônio foi adicionada lentamente (aproximadamente 1 gota a cada 6 segundos) à solução de base, sob agitação constante a 100°C. A solução restante foi deixada em refluxo por 18 horas, a 100°C. A suspensão foi lavada com solução de NH_4NO_3 até a total neutralização e retirada dos íons cloretos da superfície.

Após a neutralização a suspensão foi centrifugada e o material seco em estufa a 100°C por 12 horas. Após as 12 horas, o material foi calcinado em forno mufla a 500°C por 120 minutos.

4.1.3 Síntese do óxido de zircônio magnético

Para a síntese da zircônia magnética (Figura 10), o material foi sintetizado de acordo com a metodologia adaptada de Chuah (1999). O material foi produzido a partir da reação entre $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ em solução (10 % em massa) e solução de NaOH 5 molL^{-1} . A solução de oxicloreto de zircônio foi adicionado lentamente (aproximadamente 1 gota a cada 6 segundos) à solução de base, contendo óxido de ferro (Fe_3O_4), variando-se a quantidade de ferro em relação ao precursor de zircônio em 2,5%, 5% e 10% em massa e etilenoglicol como dispersante, sob agitação constante a 100°C. A solução restante foi deixada em refluxo por 18 horas, a 100°C. A suspensão foi lavada com solução de NH_4NO_3 até a total neutralização e retirada dos íons cloretos da superfície. Após a neutralização a suspensão foi centrifugada e o material seco em estufa a 100°C por 12 horas. Após as 12 horas, o material foi calcinado em forno mufla a 500°C por 120 minutos.

Figura 10- Esquema para a preparação dos materiais.



Fonte: Do autor, 2018.

4.2 Sulfatação

Os materiais sintetizados foram submetidos a uma solução de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 que age como agente sulfatante. O tempo de impregnação foi de 3 horas em agitação constante a temperatura ambiente e a relação foi de 10 mL da solução de

ácido sulfúrico por grama do material. Posteriormente, os materiais foram filtrados a vácuo, lavados com água deionizada e secos em estufa, a 100°C, por 12 horas. Os materiais foram tratados termicamente, a 200°C por 1 hora, à taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, seguindo-se de aquecimento até 500°C, por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹. Obtendo-se então os materiais relacionados na Tabela 2.

Tabela 2- Identificação dos materiais produzidos.

Material	Código
Óxido de zircônio	ZrO ₂
Óxido de zircônio magnético com 2,5% de ferro	Zr/2,5Fe
Óxido zircônio magnético com 5% de ferro	Zr/5Fe
Óxido de zircônio magnético com 10% de ferro	Zr/10Fe
Óxido de zircônio sulfatado	ZrS
Óxido de zircônio magnético sulfatado com 2,5 % de ferro	ZrS/2,5Fe
Óxido de zircônio magnético sulfatado com 5,0 % de ferro	ZrS/5Fe
Óxido de zircônio magnético sulfatado com 10 % de ferro	ZrS/10Fe

4.3 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por análise de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), análise Termogravimétrica (TG), Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios X (FRX) e teste de acidez.

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier IRAffinity-1 da Shimadzu, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , pertencente a Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Foram pesadas 0,001 gramas de cada amostra. As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho, da Shimadzu DTG 60-AH, pertencente a Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Foi utilizado um termistor de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como material de referência. Cerca de 5,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 25°C a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , sob fluxo de ar.

4.3.3 Difratomia de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci, com tubo de cobre e radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), filtro de Ni, detector Lynxeye e geometria de Bragg-Brentano. Pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. A fenda de incidência utilizada em todas as medidas foi de 0,6 mm. A tensão aplicada foi de 45kV e a corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas com faixa angular de 20° a 80° em 2θ . A velocidade de varredura utilizada foi de 10° min^{-1} , utilizando-se contagem de tempo de 5 segundos por incremento.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman das amostras foi realizada utilizando o aparelho Bruker SENTERRA, com lasers operando com uma linha de excitação de 785 nm, equipado com um detector de carga acoplada (CCD) pertencente ao núcleo de

espectroscopia e estrutura nuclear (NEEM) localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. A potência utilizada foi de 50 mW objetiva de 20 vezes, tempo de acumulação de 15 segundos, número de coadições igual a 4 e utilizando uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25 kV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Lavras. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura, em um evaporador (Balzers SCD 050).

4.3.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para a análise de Fluorescência de Raios X, foi utilizado o analisador portátil S1 TITAN LE marca BRUKER, pertencente ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Lavras, com excitação por tudo de raios-X de 50kV e detector por Deriva de Silício (DDS). As análises foram realizadas com triplicata, sendo cada amostra escaneada por 60 segundos.

4.3.7 Teste de acidez

A acidez superficial dos materiais foi avaliada por da retrotitulação dos grupos ácidos. Aproximadamente 0,25g de cada material foi colocado em contato com 10 mL de uma solução $0,05\text{molL}^{-1}$ de NaOH e deixado em agitação por 24 horas. Então, tendo os grupos ácidos neutralizados, alíquotas de 5 mL de cada sobrenadante foram retiradas e adicionadas a 10 mL de uma solução de HCl $0,05\text{molL}^{-1}$. As soluções foram borbulhadas com N_2 por 2 horas e então o excesso de HCl foi titulado com NaOH $0,05\text{molL}^{-1}$ em titulador potenciométrico Metrohm modelo TITRANDO 904, na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

4.4 Análise de acidez do óleo (IA)

O óleo residual foi filtrado, para retirar as impurezas e para determinar o índice de acidez o método AOCS Cd 3d-63 foi utilizado (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004). Foram pesados 2,0 g de óleo residual. Uma mistura de álcool etílico e éter etílico na proporção de 2:1 em volume foi adicionada ao óleo pesado. Posteriormente, foi realizada a titulação da solução com hidróxido de sódio, 0,1 molL⁻¹, previamente padronizado e fenolftaleína. A análise foi realizada em triplicata. O óleo foi cedido pelo Grupo de estudos em plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel (G-óleo) da Universidade Federal de Lavras.

Com os dados encontrados, foi possível obter IA, em mg de NaOH/g de óleo, para o óleo de residual, a partir da Equação 1.

$$IA = \frac{Vxfx5,61}{P} \quad (01)$$

Sendo que:

- V: Volume gasto da solução de NaOH utilizado na titulação
- f: Fator de correção da solução de hidróxido de sódio
- P: n° de grama da amostra

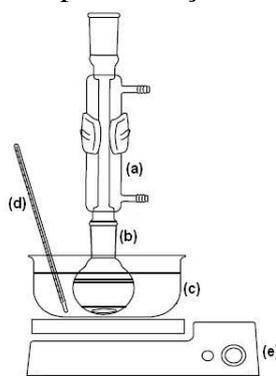
4.5 Testes catalíticos

4.5.1 Reação de esterificação do ácido acético

As reações de esterificação foram realizadas em um sistema de refluxo, sobre o qual foram depositados ácido acético e etanol na razão molar de 1:3. Nesse sistema foram adicionados os materiais antes do processo de sulfatação (ZrO₂, Zr/2,5Fe, Zr/5Fe e Zr/10Fe) e os materiais após o processo de sulfatação (ZrS, ZrS/2,5Fe, ZrS/5Fe e ZrS/10Fe), na proporção de 1% de catalisador em relação a massa de ácido acético. As reações foram conduzidas a 100°C, usando banho de óleo sobre a chapa aquecedora, por 3 horas e sob agitação constante (Figura 11). As condições de reação (Tabela 3) foram estabelecidas por de estudos preliminares que incluíram teste de bancada e revisão bibliográfica. Foi realizado o monitoramento das reações, retirando

em tempos determinados alíquotas de 1 mL da reação e analisadas pelo método de Refletância Total Atenuada, em um Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier IRAffinity-1 da Shimadzu, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , pertencente ao Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Foi feita a curva de calibração, com diferentes concentrações conhecidas de acetato de etila (produto da reação) para a determinação da conversão de éster.

Figura 11 – Esquema de refluxo para a reação de esterificação do ácido acético.



Legenda: (a) Condensador, (b) Balão de fundo redondo, (c) Banho de óleo, (d) Termômetro, (e) Chapa aquecedora.

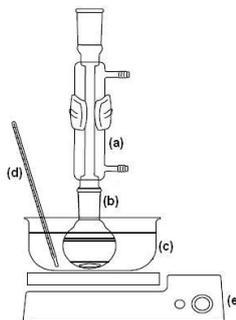
Tabela 3- Condição reacional utilizada na reação de esterificação de ácido acético para cada material.

T (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação molar ácido acético/etanol	Tempo (h)
100	1	1:3	3

4.5.2 Reação de esterificação do óleo residual

A reação de esterificação foi realizada em um sistema de refluxo sobre o qual foram depositados o óleo residual e o metanol na razão molar de 1:50. Nesse sistema foram adicionados os catalisadores a serem estudados, na proporção de 5% de catalisador em relação a massa de óleo. As reações foram conduzidas a 140°C, usando banho de óleo sobre a chapa aquecedora, por 4 horas e sob agitação constante (Figura 12). As condições de reação (Tabela 4) foram estabelecidas através de estudos preliminares que incluíram testes de bancada e revisão bibliográfica.

Figura 12– Esquema de refluxo para a reação de esterificação do óleo residual.



Legenda: (a) Condensador, (b) Balão de fundo redondo, (c) Banho de óleo, (d) Termômetro, (e) Chapa aquecedora.

Tabela 4- Condição reacional utilizada na esterificação do óleo residual para cada material.

Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação molar óleo/álcool	Tempo de reação (h)
140	5	1:50	4

4.5.3 Cromatografia gasosa

Em tempos determinados, alíquotas de 10 μL da reação foram retiradas, diluídas em 1 mL de hexano e analisadas em um cromatógrafo em fase gasosa GC-2010 SHIMADZU, equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor automático e uma coluna SP 2560 (100 m X 0,25mm X 0,20 μm). A temperatura inicial do forno foi de 150 °C, e permaneceu por 5 min. Em seguida, a temperatura foi elevada para 240 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C por min, permanecendo nessa temperatura por mais 5 min. O FAME 37 (Fatty Acid Methyl Esters) foi utilizado como padrão. Os testes catalíticos foram realizados no Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

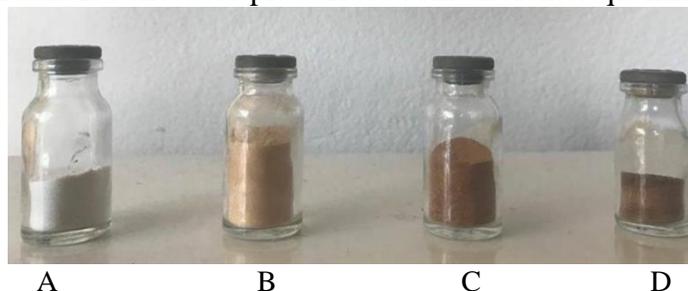
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

A primeira evidência da modificação dos materiais sintetizados com ferro foi visual (Figura 13), sendo possível perceber que quanto maior a quantidade de ferro,

mais escuros e amarronzados são os materiais. E a evidência da magnetização (Figura 14) foi a atração de todos materiais com diferentes quantidades de ferro pelo ímã.

Figura 13- Materiais sulfatados produzidos com diferentes quantidades de ferro.



. Legenda: A) ZrS, B) ZrS/2,5Fe, C) ZrS/5Fe, D) ZrS/10Fe.

Fonte: Do autor, 2018.

Figura 14- Evidência de magnetização dos materiais contendo ferro.



A

B

C

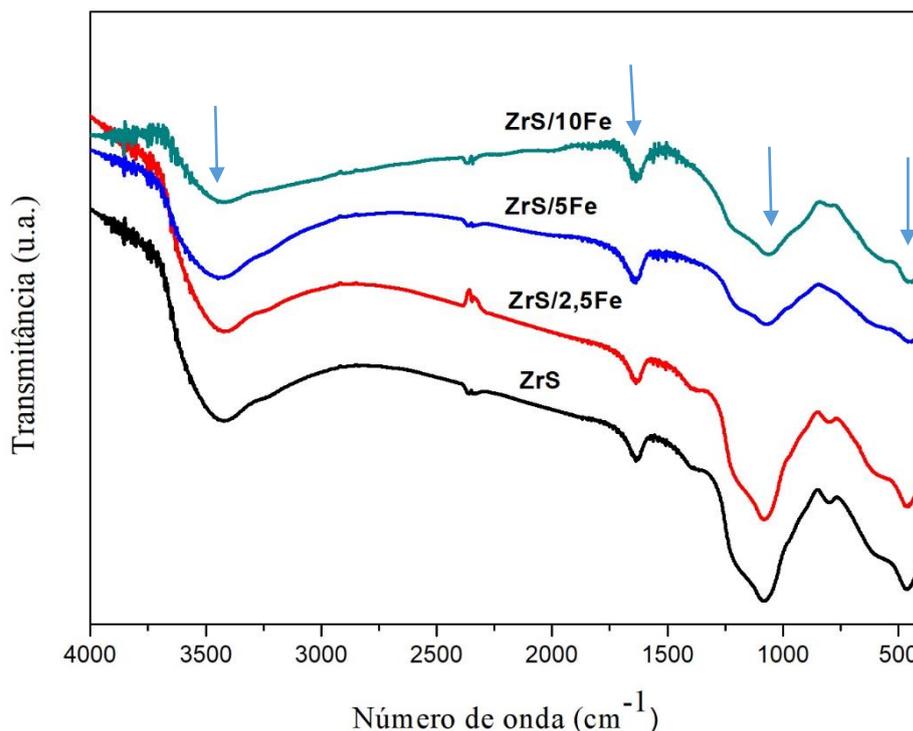
Legenda: A) ZrS/2,5Fe, B) ZrS/5Fe, C) ZrS/10Fe.

Fonte: Do autor, 2018.

5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos quatro materiais sulfatados estão representados na Figura 15.

Figura 15- Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais sulfatados.



Os materiais apresentaram espectros de infravermelho semelhantes, com bandas características de OH de hidratação na região de 3400 cm^{-1} . A banda próxima a 1600 cm^{-1} também é atribuída à presença de água, no entanto, deve-se a deformação HOH, coordenada ao material (PEREIRA et al., 2008).

A banda correspondente ao estiramento da ligação Fe-O encontra-se perto de 480 cm^{-1} (OKAMOTO, 1968). Na região entre 450 cm^{-1} e 600 cm^{-1} revela-se a presença de bandas Zr-O. Nos espectros dos materiais ZrS/5Fe e ZrS/10Fe é possível observar uma banda larga nessa região, que pode ser devido a sobreposição de bandas de Zr-O e Fe-O. O espectro do material ZrS e o espectro do material ZrS/2,5Fe, mostraram uma maior semelhança nessa região, devido à ausência ou pouca quantidade de ferro. Assim, é possível perceber que quanto maior a quantidade de ferro no material, maior a sobreposição dessa banda e maior o alargamento da mesma.

Em aproximadamente 1000 cm^{-1} revela-se uma banda larga e nítida devido as vibrações tridimensionais, provavelmente Zr-O-Zr de alongamento assimétrico (WANG et al., 2014). É possível observar, que à medida que aumenta a concentração de ferro em relação à zircônia, há uma maior deformação nesta banda. Isso representa a incorporação de ferro nos materiais, uma vez que o ferro também apresenta banda característica próxima a essa região. Nas figuras 16, 17, 18 e 19 é possível observar,

uma maior deformação ainda dessa mesma banda em materiais de zircônia sulfatada contendo ferro do que em materiais de zircônia não sulfatada contendo ferro (materiais antes de sofrerem o processo de sulfatação). Isso acontece devido à presença de SO_4^{2-} , que apresenta bandas características na região entre 1000 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} (HESHMATPOUR; AGHAKHANPOU, 2012).

Figura 16- Comparação entre material de zircônia sulfatada (0% de ferro –ZrS) e material de zircônia não sulfatada (0% de ferro – ZrO₂).

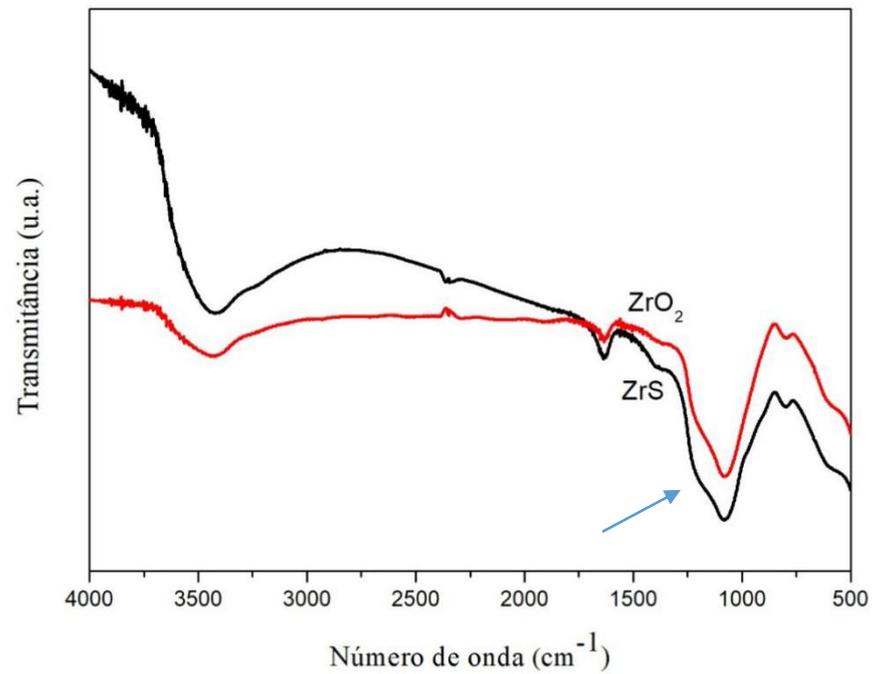


Figura 17- Comparação entre material de zircônia sulfatada (2,5% de ferro- ZrS/2,5Fe) e material de zircônia não sulfatada (2,5% de ferro – Zr/2,5Fe).

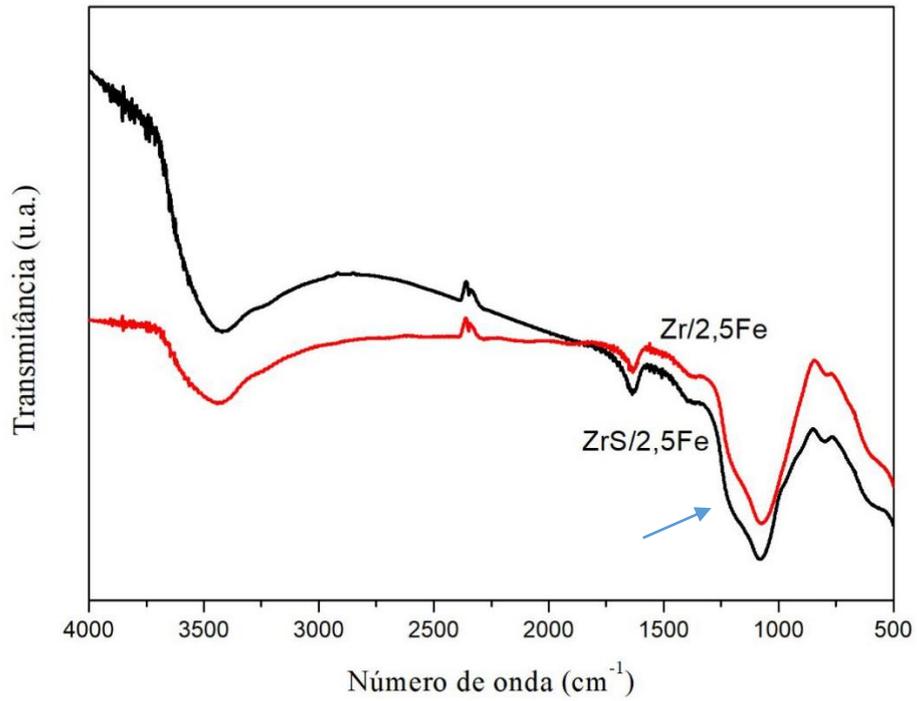


Figura 18- Comparação entre material de zircônia sulfatada (5% de ferro - ZrS/5Fe) e material de zircônia não sulfatada (5% de ferro – Zr/10Fe).

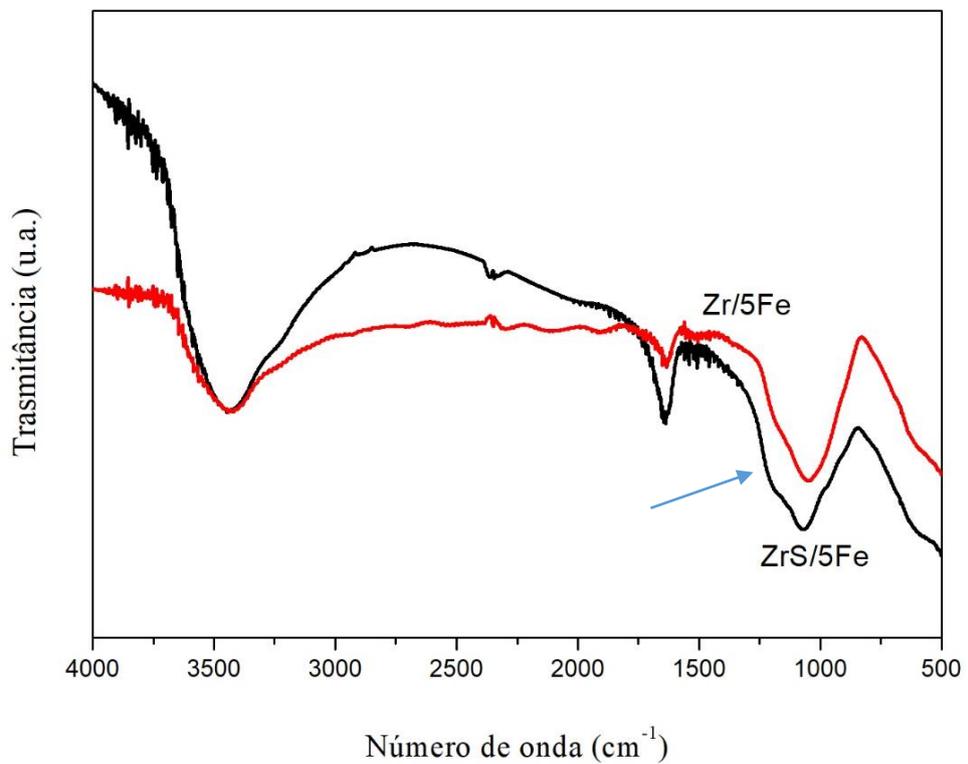
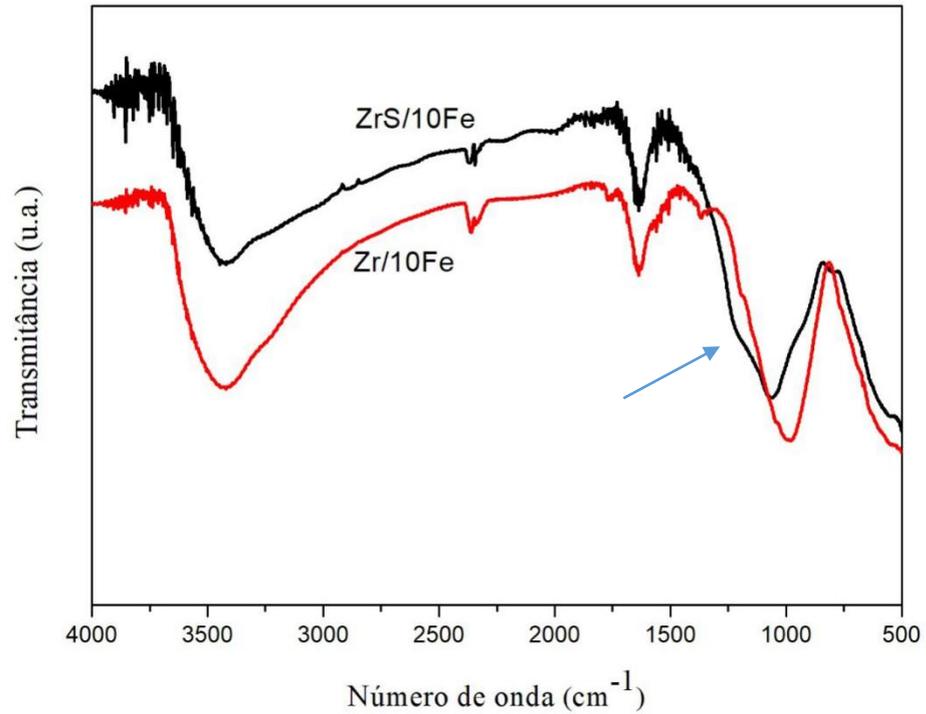


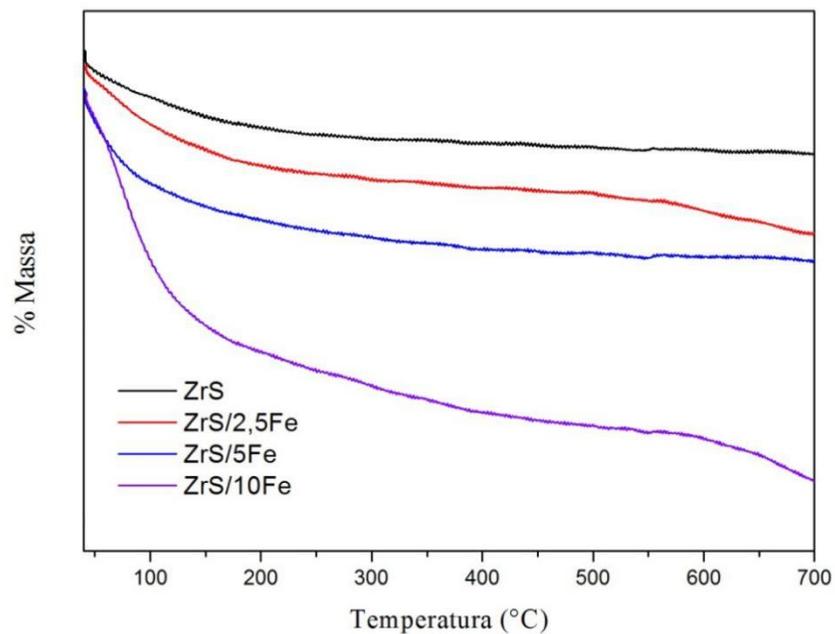
Figura 19- Comparação entre material de zircônia sulfatada (10% de ferro - ZrS/10Fe) e material de zircônia não sulfatada (10% de ferro – Zr/10Fe).



5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) dos quatro materiais sintetizados estão representadas na Figura 20.

Figura 20- Curvas termogravimétricas dos quatro materiais sintetizados.



Todos os quatro materiais produzidos apresentaram uma boa estabilidade térmica. Dentre eles, o que revelou uma maior estabilidade térmica foi o material de zircônia pura, sem a presença de ferro (ZrS), apresentando perda de massa de apenas 6% ao final da análise. Este resultado corrobora com os resultados da literatura, que mostram que o óxido de zircônia apresenta uma alta estabilidade térmica, sendo esta característica uma característica físico-química vantajosa para aumentar cada vez mais sua aplicação em inúmeras reações. Os materiais com ZrS/2,5Fe e ZrS/5Fe apresentaram perda de massa semelhantes de apenas 8% ao final da análise. Já o material com maior quantidade de ferro (ZrS/10Fe), apresentou 19% de perda de massa, sendo mais que o dobro da perda de massa, em relação aos materiais ZrS/2,5Fe e ZrS/5Fe. Os materiais que contêm ferro adicionado podem apresentar uma maior distorção em sua cristalinidade, o que pode explicar uma maior perda de massa dos mesmos em relação ao material que não apresenta ferro em sua estrutura (MARQUES, 2015).

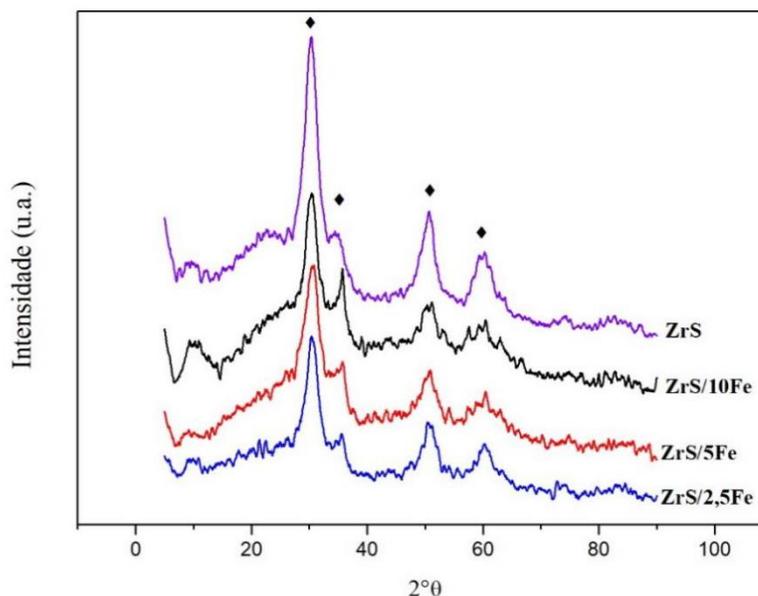
De acordo com Schewertmann e Cornel (2013), a magnetita pode se converter em hematita (Reação 3) em temperaturas maiores que 300°C e presença de ar. Assim, devido à combinação de temperatura e presença de ar na análise, a magnetita então pode ter se convertido em hematita, em temperaturas acima de 300°C, o que pode explicar a perda de massa dos materiais que contêm ferro entre as temperaturas de 300°C e 500°C e explicar também a maior perda de massa nos materiais que apresentam maior quantidade de ferro.



5.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de Raios X (Figura 21) foi realizada com o objetivo de caracterizar a fase cristalina dos materiais e identificar se houve alguma modificação dessas fases devido à adição de diferentes quantidades de ferro.

Figura 21- Difratomogramas dos quatro materiais sintetizados.



Legenda: ♦ representa a fase tetragonal da zircônia.

Os sinais observados $2^\circ \Theta = 30^\circ, 35^\circ, 50^\circ$ e 60° podem ser atribuídos ao óxido de zircônio (ZrO_2) na sua fase tetragonal, fase essa desejável aos materiais sintetizados, uma vez que confere maior acidez e estabilidade aos mesmos (ANNUAR et al., 2014; NIKKANEN et al., 2014). Os sinais atribuídos ao Fe_3O_4 e ao γFe_2O_3 são respectivamente $2^\circ \Theta = 30,1^\circ, 57,1^\circ$ e $62,6^\circ$ e $2^\circ \Theta = 54,2^\circ$ e $62,9^\circ$ que coincidem com os do óxido de zircônio (AN et al., 2014; LU et al., 2014). É possível perceber, que para $2^\circ \Theta = 35^\circ$, há um aumento na intensidade desse sinal, de acordo com o aumento da quantidade de ferro. Isso significa a presença de magnetita. Os materiais sulfatados com presença de ferro apresentaram difratogramas semelhantes ao óxido de zircônio sulfatado puro, mas pelo difratograma foi possível identificar presença de magnetita e ainda houve um pequeno aumento nas linhas de difração referentes à fase de ferro, podendo sugerir a presença de ferro na sua fase segregada (óxido de ferro na fase magnetita), o que não é desejável no material, uma vez que representa que nem toda magnetita adicionada ligou-se à zircônia, sobrando uma quantidade de magnetita segregada após a síntese.

É possível observar também, que existe uma pequena diferença na intensidade e um pequeno alargamento para $2^\circ \Theta = 30^\circ$ e 60° dos sinais dos materiais que apresentam diferentes quantidades de ferro em relação ao material de zircônia pura. Isso pode acontecer devido a uma distorção na rede cristalina desses materiais devido a incorporação do ferro.

De acordo com Cullity (1978), o tamanho do cristalito influencia no alargamento dos picos. Assim, é possível realizar o cálculo do tamanho do cristalito a partir do alargamento dos picos no espectro de difração de raios X através da equação de Scherrer, que é dado por:

$$I = \frac{0,94\lambda}{B\cos\theta} \quad (02)$$

Onde I é o tamanho cristalino (em nanômetros), λ é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em 2θ) e θ é o ângulo de Bragg (referente ao ponto de maior intensidade do pico e é dado em radianos).

A partir dos difratogramas obtidos na análise de DRX e da equação de Scherrer os valores encontrados para o tamanho dos cristalitos estão descritos na tabela 5.

Tabela 5- Tamanho do cristalito dos materiais sulfatados obtidos pela equação de Scherrer.

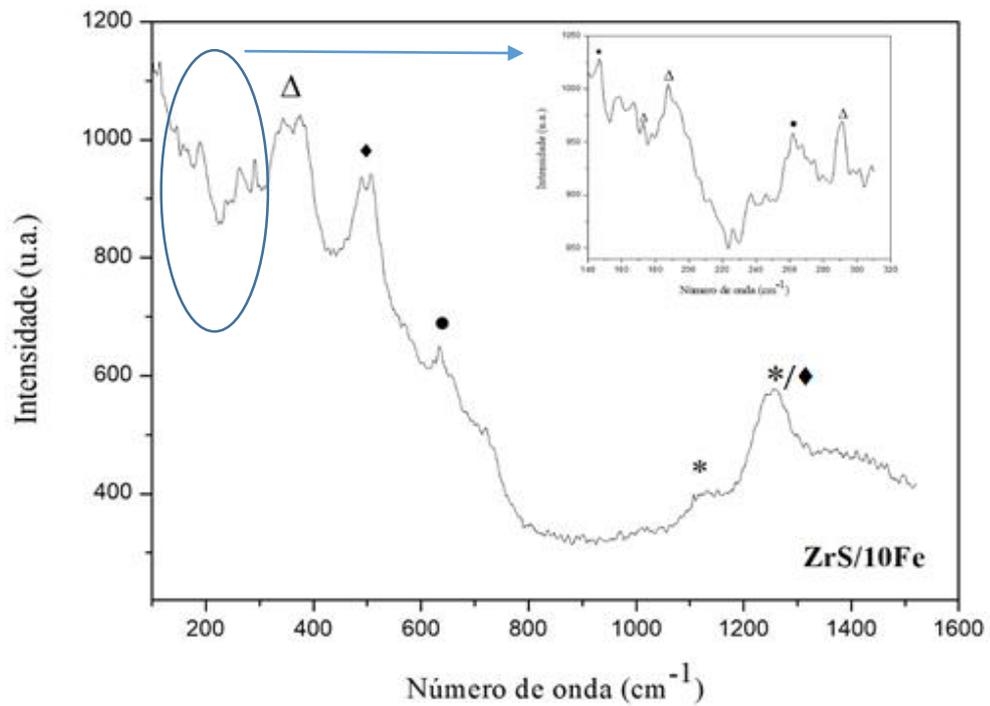
<i>Material</i>	<i>Tamanho do cristalito (nm)</i>
<i>ZrS</i>	2,21
<i>ZrS/2,5%Fe</i>	1,89
<i>ZrS/5%Fe</i>	1,15
<i>ZrS/10%Fe</i>	0,89

Os tamanhos dos cristalitos estão menores dos que os descritos na literatura para a zircônia sulfatada calcinada a 500°C que é de 4 a 7 nm (CHUA, 1999; RASHAD; BAI OUMY, 2008). Essa diferença no tamanho dos cristalitos obtidos com o da literatura pode estar relacionada com o método de síntese escolhido (método hidrotérmico), que de acordo com a literatura produz materiais com tamanho de cristalitos pequenos e grande área superficial. Além do método de síntese, ainda houve o processo de sulfatação, que de acordo com a literatura, diminui a cristalinidade dos materiais e o tamanho do cristalito, mas não altera a natureza das fases da zircônia (PRASAD, 2012; PEREIRA, 2004).

5.1.4 Espectroscopia Raman

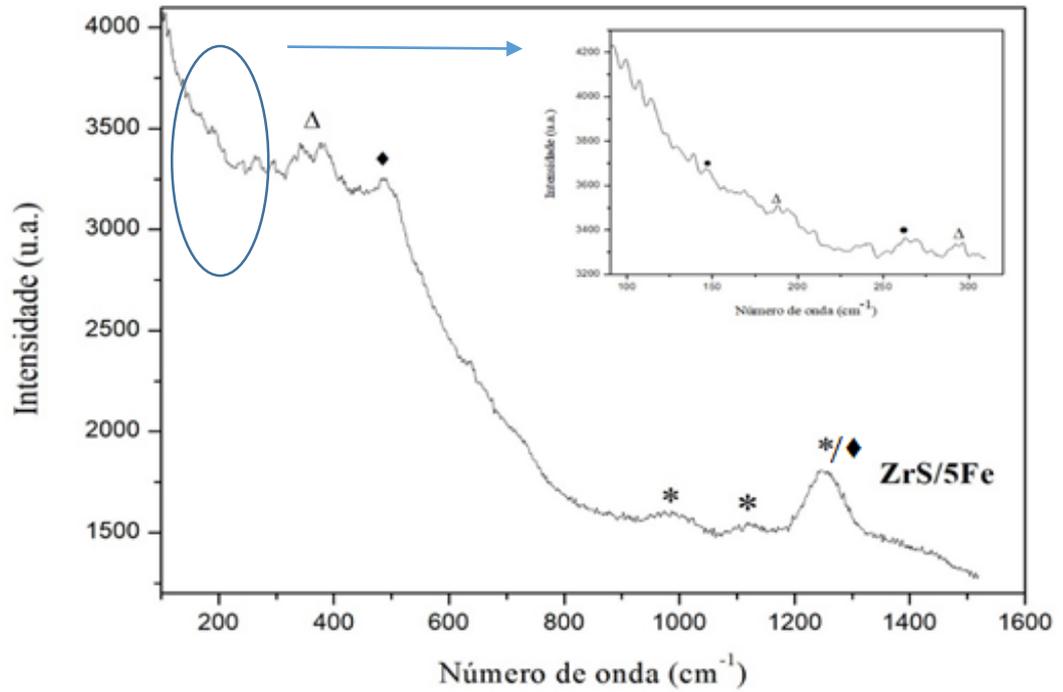
A espectroscopia Raman é usada como complemento dos resultados das análises de Difração de Raios X e Infravermelho. Realizou-se a análise de espectroscopia Raman para auxiliar na diferenciação das fases monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia e fornecer informações sobre o sulfato. Os espectros dos quatro materiais estão representados nas Figuras 22, 23, 24 e 25.

Figura 22- Espectro de Raman do material ZrS/10Fe.



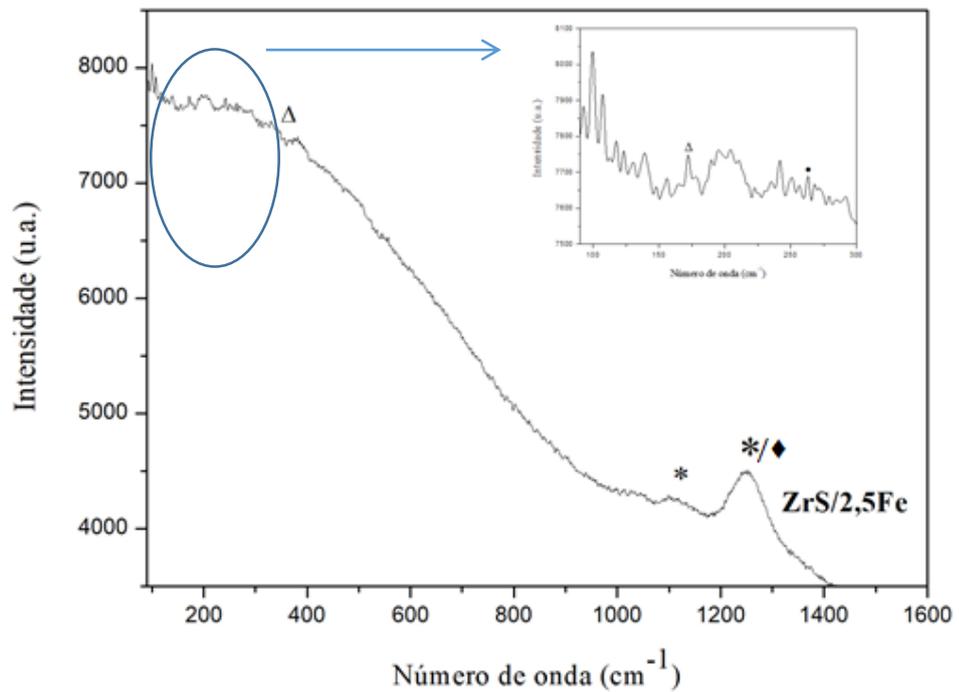
Legenda: ● Zircônia tetragonal, Δ Zircônia monoclinica, ◆ Ferro, * Sulfato.

Figura 23- Espectro Raman do material ZrS/5Fe.



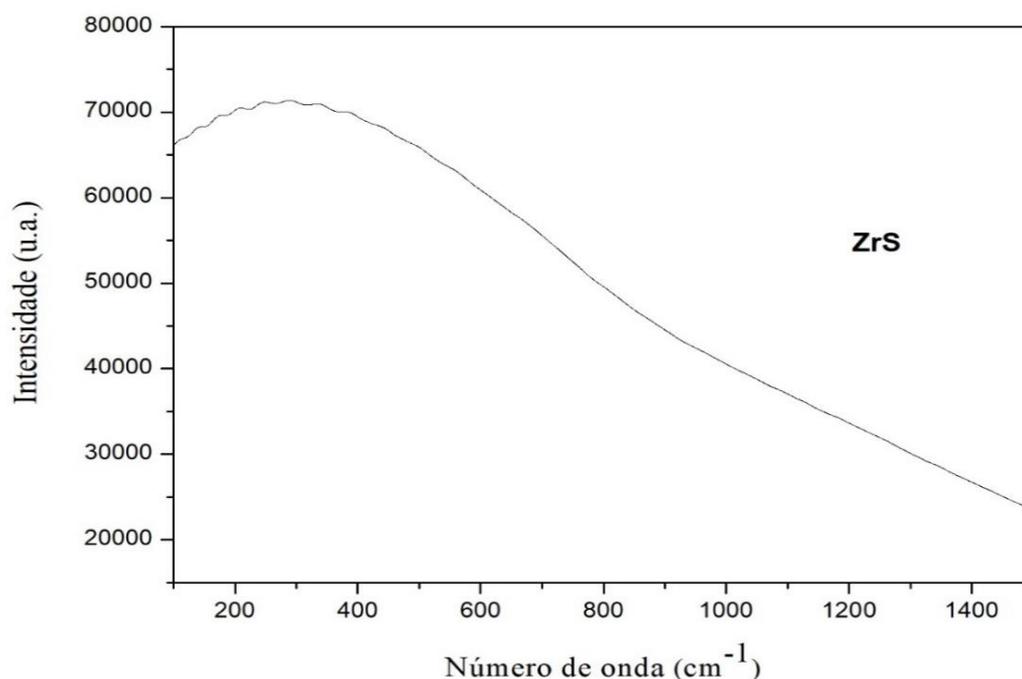
Legenda: ● Zircônia tetragonal, Δ Zircônia monoclinica, ◆ Ferro, * Sulfato.

Figura 24- Espectro de Raman do material ZrS/2,5Fe.



Legenda: ● Zircônia tetragonal, Δ Zircônia monoclinica, ◆ Ferro, * Sulfato.

Figura 25- Espectro de Raman do material ZrS.



No espectro de Raman do material ZrS/10Fe (Figura 22), é possível observar a presença de bandas 146 cm^{-1} , 261 cm^{-1} e 630 cm^{-1} bandas características da zircônia na sua fase tetragonal, enquanto foi possível somente a identificação de duas bandas (146 cm^{-1} e 261 cm^{-1}) e uma banda (261 cm^{-1}) da zircônia na sua fase tetragonal nos materiais ZrS/5Fe e ZrS/2,5Fe respectivamente. As bandas 176 cm^{-1} , 189 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , duplete 340 cm^{-1} e 376 cm^{-1} , são bandas características da zircônia na sua fase monoclinica. No material ZrS/10Fe é possível a identificação de todas essas bandas, já no ZrS/5Fe é possível somente a observação de três dessas bandas (189 cm^{-1} , 290 cm^{-1} e duplete 340 cm^{-1} , 376 cm^{-1}) e no material ZrS/2,5Fe de duas dessas bandas (176 cm^{-1} e duplete 340 cm^{-1} , 376 cm^{-1}).

As bandas 490 cm^{-1} e 507 cm^{-1} são bandas características do ferro, na fase hematita. Essas duas bandas podem ser observadas no material ZrS/10Fe, enquanto somente uma banda (490 cm^{-1}) pode ser observada no material ZrS/5Fe. No material ZrS/2,5Fe não foi possível a observação dessas bandas características do ferro na fase hematita.

No material de zircônia pura, acredita-se que tenha ocorrido o efeito de fotoluminescência e dessa maneira, não foi possível obter o espectro Raman desse material nas condições empregadas. Quando ocorre o processo de fotoluminescência, a intensidade da luz oriunda do espalhamento da radiação pela amostra é nula, não

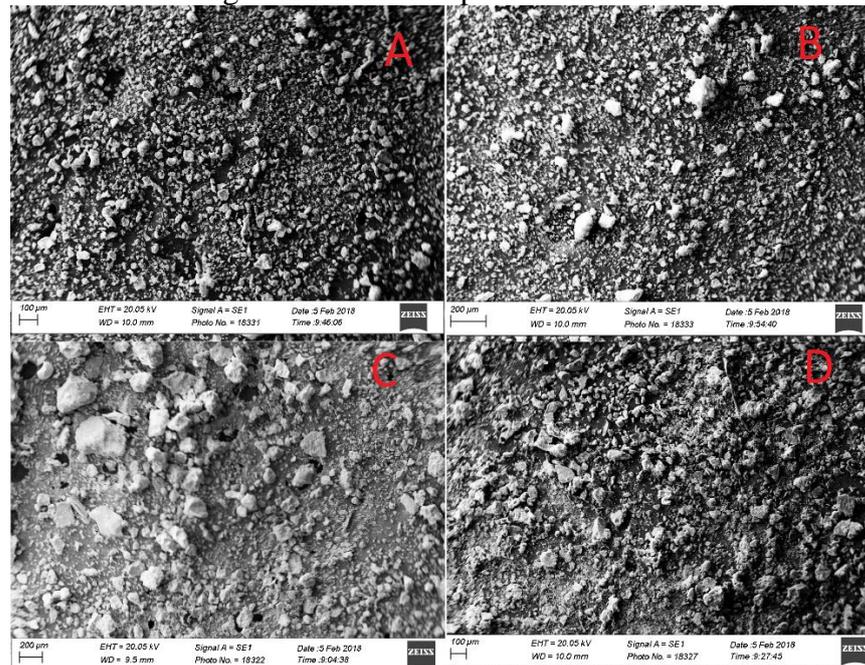
sendo então ativa no Raman e não sendo possível a obtenção do espectro para esse material. A propriedade fotoluminescente de um material pode ser potencializada pela existência de defeitos estruturais, como vacâncias e impurezas. O que pode sugerir então, a existência de defeitos estruturais no óxido de zircônia puro (ROMETO et al., 2010; MUKHERJEE et al., 2012; MARIN et al., 2013; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

A banda larga e forte em aproximadamente 1254 cm^{-1} presente nos espectros dos materiais contendo ferro é uma banda característica da sobreposição de bandas do alongamento S-O dos grupos sulfatos superficiais, que de acordo com a literatura apresenta bandas características na região de 1000 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} e do ferro que apresenta banda característica na região de 1311 cm^{-1} . As bandas de 990 cm^{-1} e 1104 cm^{-1} também são bandas características do alongamento S-O dos sulfatos superficiais (RIEMER et al., 1981; SPIELBAUER et al., 1996; ZALEWSKI; ALERASOOL; DOOLIN, 1999). As amostras, como visto anteriormente na análise de infravermelho, estão hidratadas (presença de OH de hidratação e HOH coordenada ao material) e por isso a banda de Raman (1400 cm^{-1}) referente ao alongamento S=O estava ausente (MORENO; PONCELET, 2001). Diante das informações obtidas pela Espectroscopia Raman, não foi possível a caracterização do modo de coordenação do enxofre na superfície dos materiais. No espectro do material de zircônia pura, como explicado anteriormente sobre o efeito de fotoluminescência, não houve o aparecimento de bandas características aos grupos sulfatos.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

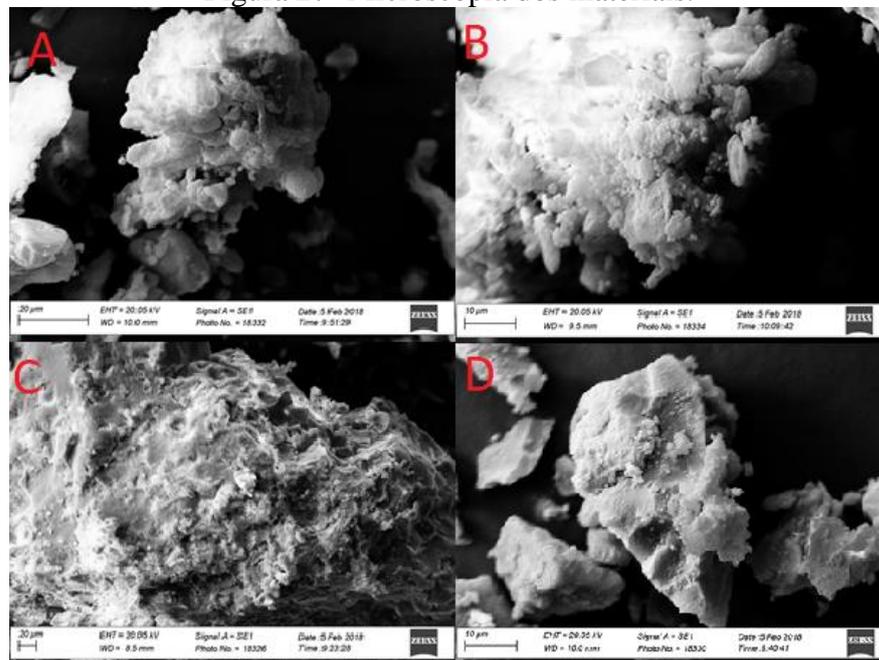
A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias estão representadas nas Figuras 26 e 27.

Figura 26- Microscopia dos materiais.



Legenda: (A) ZrS, (B) ZrS/2,5Fe, (C) ZrS/5Fe, (D) ZrS/10Fe.

Figura 27- Microscopia dos materiais.



Legenda: (A) ZrS, (B) ZrS/2,5Fe, (C) ZrS/5Fe, (D) ZrS/10Fe.

Os resultados apresentados pela análise de microscopia eletrônica de varredura mostraram que não houve mudanças expressivas entre os cristais formados dos materiais que apresentam ferro na sua estrutura em relação ao material de zircônia puro, sem adição de ferro. Pode-se dizer então, que os materiais sintetizados

apresentaram certa homogeneidade em sua textura. Além disso, a partir das imagens obtidas, não é possível fazer nenhuma afirmação sobre a morfologia dos materiais.

5.1.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Análise de Fluorescência de Raios X foi feita com o objetivo de determinar semiquantitativamente a composição química dos materiais sintetizados. A composição nominal dos materiais era de 0%, 2,5%, 5% e 10% de ferro. Conforme pode ser observado na Tabela 6, a composição química dos materiais sintetizados apresentou variações da nominal. Além de a análise ser uma análise semiquantitativa, essas divergências podem estar relacionadas com perdas durante o processo de síntese e sulfatação. Além disso, nessa síntese, o ferro é adicionado ao material através da adição da magnetita e não de reagentes contendo ferro, como sulfato de ferro ou nitrato de ferro, o que pode ter também influenciado nessa diferença.

Nos quatro materiais é possível observar que a quantidade de zircônia permaneceu constante e a quantidade de ferro foi aumentando. Além disso, a quantidade de sulfato também é constante em todos materiais, o que era de se esperar, uma vez que o mesmo processo de sulfatação foi realizado para os quatro materiais.

Tabela 6- Análise semiquantitativa de Fluorescência de Raio X (FRX).

Material	Fe (%)	Zr (%)	S (%)
ZrS	0%	26,94	0,41
ZrS/2,5Fe	0,96	24,72	0,43
ZrS/5Fe	2,00	26,35	0,44
ZrS/10Fe	8,00	26,44	0,43

5.1.7 Teste de acidez dos materiais

Segundo Corma (1995), é possível a determinação da acidez de um material através da sua interação com uma base. Essa acidez está distribuída pela superfície dos sólidos na forma de sítios ácidos que podem ser ativados em uma reação química. Neste trabalho, a sulfatação do material teve como objetivo o aumento da acidez do catalisador de zircônia e ferro, para atuar como catalisador ácido da reação de esterificação de óleos residuais.

Tabela 7- Acidez dos materiais antes e depois do processo de sulfatação.

Material	Acidez (mmolH⁺/grama do material)
ZrO₂	1,27
Zr/2,5Fe	1,29
Zr/5Fe	1,35
Zr/10Fe	1,33
ZrS	1,70
ZrS/2,5Fe	1,72
ZrS/5Fe	1,74
ZrS/10Fe	1,74

É possível perceber um aumento na acidez dos materiais, após o processo de sulfatação. Os valores de acidez encontrados para os materiais sulfatados são similares ao valor de acidez da nióbia, 1,6 mmolH⁺/g do material, que é um óxido reconhecido por suas características ácidas. Mas são menores do que os valores de acidez encontrados na literatura para a zircônia sulfatada, que é de 9,0 mmolH⁺/g do material (BRUM, 2011). Essa diferença pode ter acontecido, porque de acordo com alguns autores, os átomos do sulfato no óxido de zircônio sulfatado não estão localizados somente na superfície, mas nos interstícios do zircônio, ocupando sítios intersticiais da rede. Esses átomos não contribuem para a medida da acidez superficial (PARERA, 1992; HUA et al., 2000). É possível também, que o enxofre esteja ligado de maneira que as características básicas do oxigênio sejam predominantes, uma vez que na literatura há muitas divergências sobre como está coordenado o enxofre na superfície do óxido de zircônia e pelas caracterizações deste trabalho, como já discutido anteriormente na análise de Raman, não foi possível a caracterização do modo de coordenação do enxofre na superfície dos materiais sintetizados.

5.2 Análise de acidez do óleo residual

Os valores de acidez do óleo residual estão dispostos na Tabela 8.

Tabela-8 Índice de acidez do óleo residual.

Óleo residual	Índice de acidez (mg NaOH/g de óleo)
Repetição 1	20,74
Repetição 2	19,76
Repetição 3	20,70
Média	20,30

O valor limite de acidez do óleo como matéria-prima para produção de biodiesel exigido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), por meio da Resolução n° 45 de 2014, é de 0,5 mg de NaOH/ grama de óleo. De acordo com os resultados de acidez obtidos é possível perceber que os óleos apresentaram valores de acidez elevados, muito maior do que a estabelecida pela ANP. O que evidencia a presença de grandes quantidades de ácidos graxos livres no óleo analisado (ANP, 2014).

5.3 Testes catalíticos

5.3.1 Reação de esterificação do ácido acético

As reações de esterificação do ácido acético com etanol foram realizadas com o objetivo de comparar a atividade dos materiais produzidos, antes do processo de sulfatação e após o processo de sulfatação, a fim de verificar se a sulfatação iria melhorar a atividade dos materiais em uma catálise ácida, para uma posterior aplicação na reação de esterificação do óleo residual. Para isso, foi realizada a curva de calibração (Figura 31), com concentrações diferentes e conhecidas de acetato de etila para a quantificação da conversão de éster na análise de Espectroscopia de Infravermelho. Na Tabela 9 está representada a equação linear da curva de calibração e os seus coeficientes (linear, angular e r^2).

Para construção da curva de calibração a seguinte estratégia foi seguida. Primeiro os reagentes (ácido acético e álcool) e o produto da reação (acetato de etila) foram analisados separadamente no Espectrômetro de Infravermelho. Após serem analisados e de acordo com estudos na literatura, foi possível a identificação dos picos de $1232,27 \text{ cm}^{-1}$ e $1706,6 \text{ cm}^{-1}$ que são picos característicos do éster e ácido respectivamente. Feito isso, foram feitas várias soluções padrões, com diferentes

concentrações de acetato de etila em relação ao ácido acético (correspondendo a 1%, 5%, 10%, 20%, 50%, 75% e 95% molar de acetato de etila em relação ao ácido acético) que manteve a concentração constante. Essas soluções foram analisadas no Espectrômetro de Infravermelho. A partir dos cromatogramas obtidos (Figuras 28, 29 e 30), foi possível perceber que quanto mais aumentava a concentração de acetato de etila em relação ao ácido acético, a absorvância do pico 1232,27 correspondente ao pico de éster aumentava, enquanto a absorvância do pico 1706,6 correspondente ao pico do ácido diminuía. Com essas informações, foi criada a curva analítica da concentração de acetato de etila versus a diferença da absorvância do pico do éster pela absorvância do pico do ácido (ΔAbs).

Figura 28- Cromatograma da solução padrão com 20% de acetato de etila.

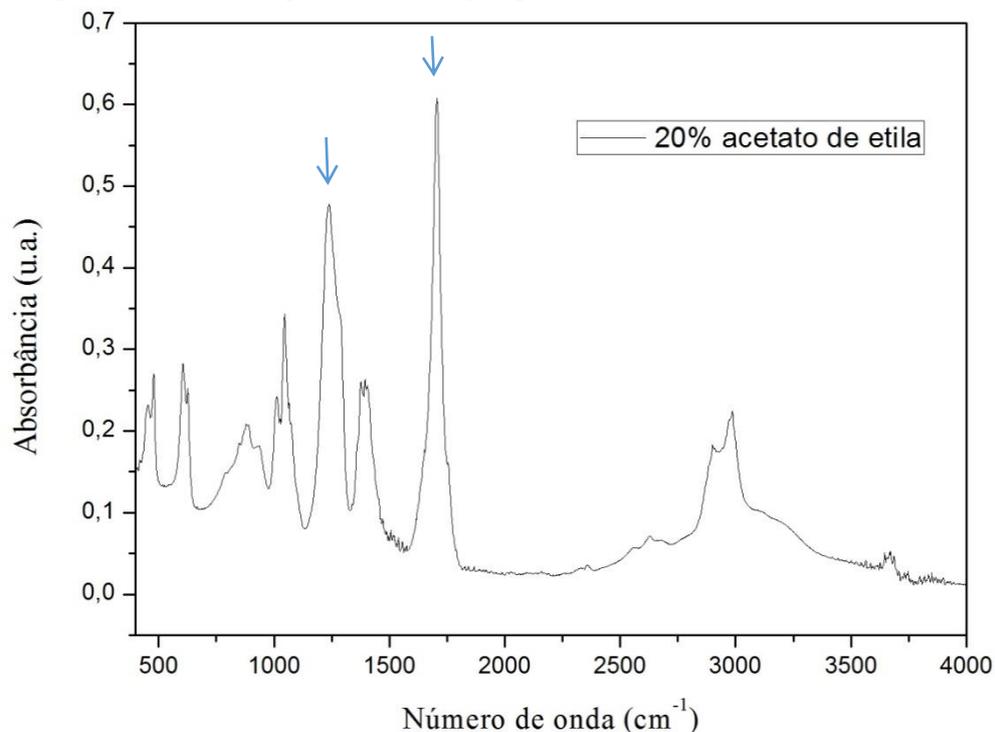


Figura 29- Cromatograma da solução padrão com 50% de acetato de etila.

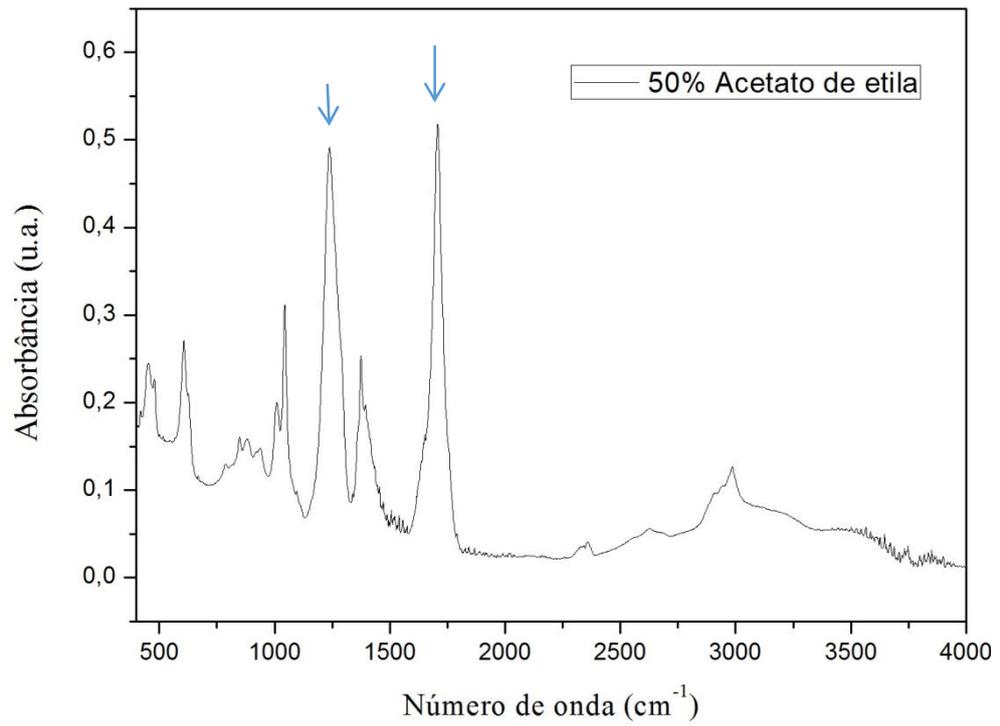


Figura 30- Cromatograma da solução padrão com 75% de acetato de etila.

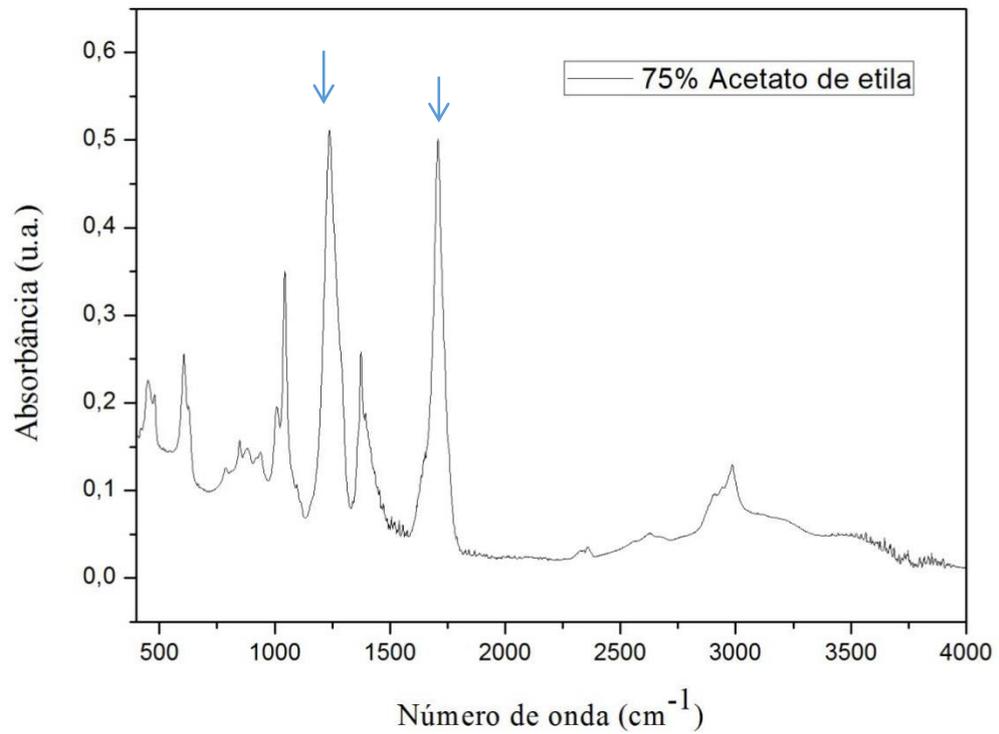


Figura 31- Curva analítica construída com padrões de acetato de etila

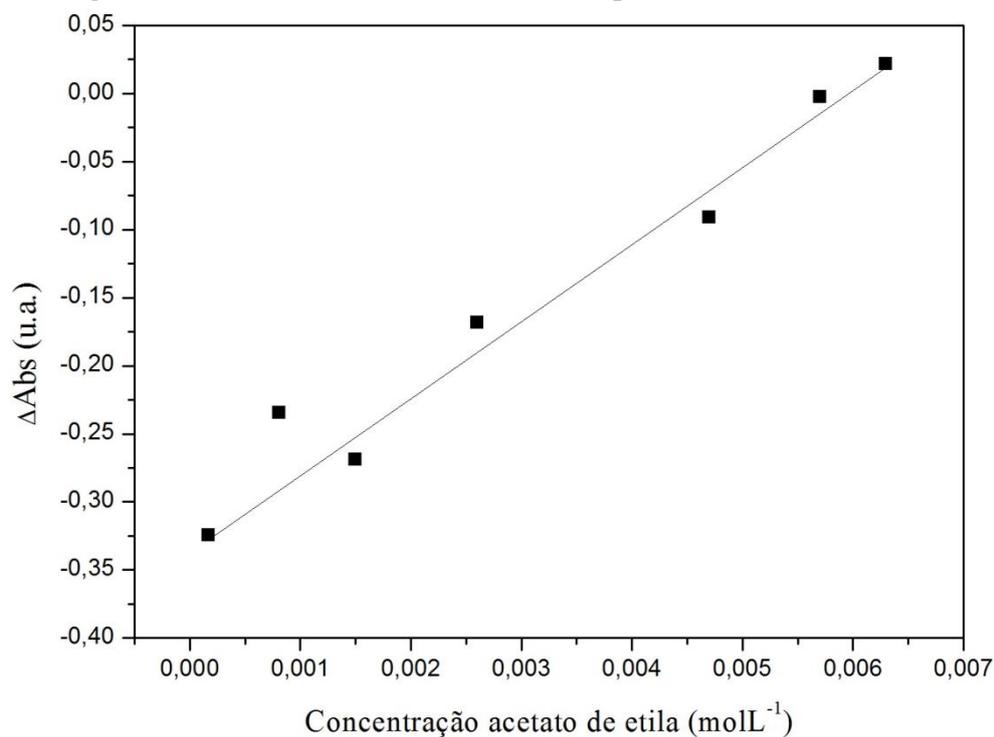


Tabela 9- Equação linear e coeficientes das curvas de calibração.

Equação linear	Coefficiente linear (A)	Coefficiente inclinação (B)	Coefficiente de determinação (r ²)
$Y=0,3187x - 53,381$	-0,31868	53,38868	0,96

Após a calibração foi possível à determinação da formação de acetato de etila, na reação de ácido acético e etanol para cada material.

Figura 32- Conversão de acetato de etila na esterificação catalisada por materiais não sulfatados.

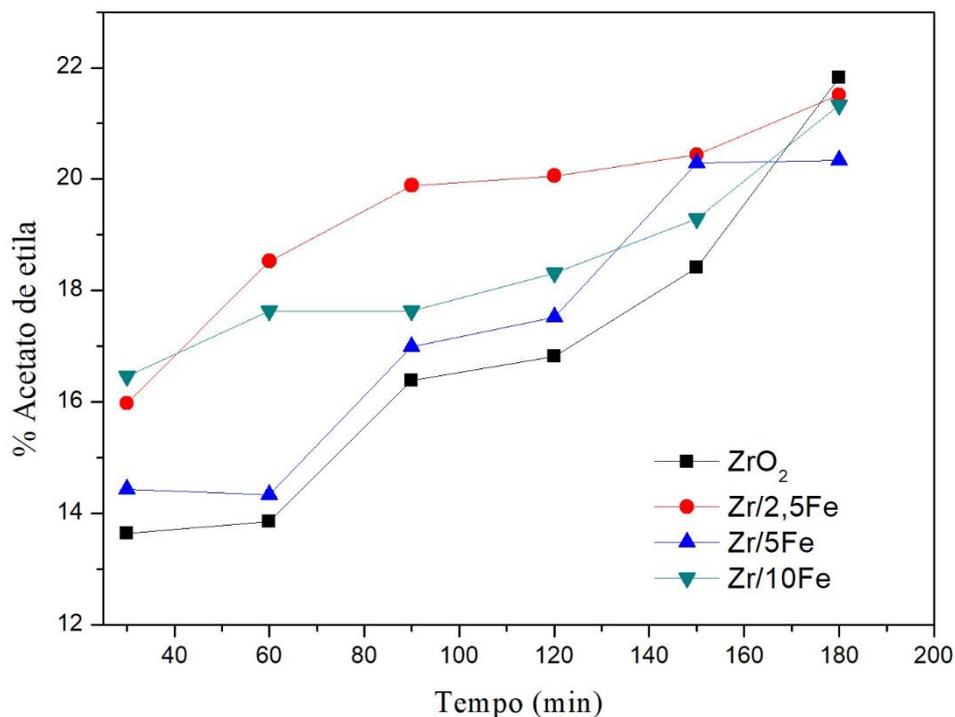
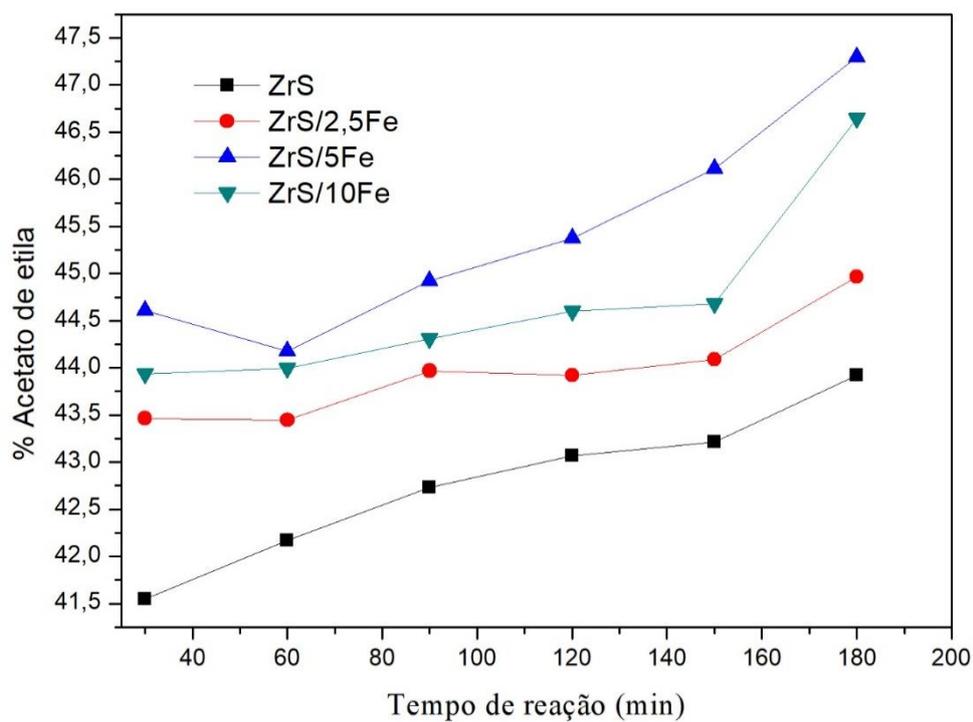


Figura 33- Conversão de acetato de etila na esterificação catalisada por materiais sulfatados.



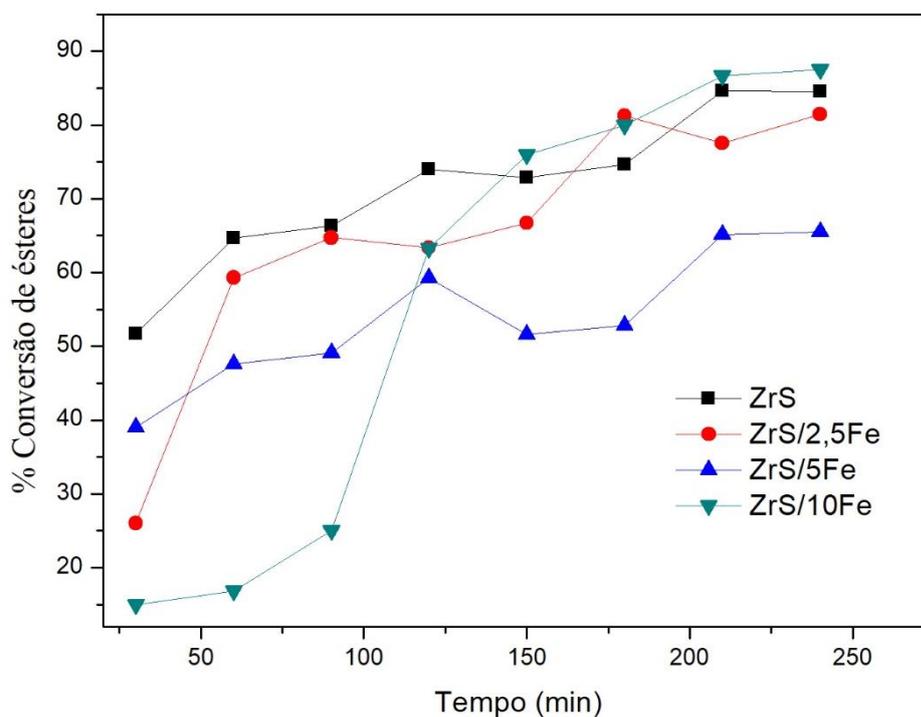
A partir das figuras 32 e 33, é possível perceber que houve uma maior conversão de acetato de etila (mais que o dobro) nas reações catalisadas por materiais

sulfatados, do que pelos materiais que não sofreram o processo de sulfatação, sendo que dentre os materiais sulfatados, o que apresentou melhor maior conversão de acetato de etila (47%) foi o material ZrS/5Fe. Entre os materiais não sulfatados, o que apresentou maior conversão (21,5%) foi o material ZrO₂. Assim, foi possível perceber que a sulfatação melhorou a atividade dos materiais em reação de esterificação e por isso, os materiais sulfatados foram testados na reação de esterificação do óleo residual.

5.3.2 Reação de esterificação do óleo residual

Na Figura 34 está representada a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos para cada material sulfatado. Os resultados apresentados foram obtidos das reações desenvolvidas de acordo com as condições reacionais da Tabela 4. Para determinação da conversão, foi feito um branco a partir da extração e metilação de ácidos graxos do óleo bruto. Ao final da reação, os materiais contendo ferro foram separados do meio reacional por um imã e o material que não contém ferro foi separado do meio reacional por centrifugação. Foi possível perceber, que a magnetização facilitou o processo de separação do catalisador.

Figura 34- Conversão de ésteres metílicos de ácidos para cada material.



A partir da Figura 34, foi possível perceber que o material ZrS/10Fe foi o material que apresentou maior conversão, convertendo 87% de ácidos graxos em ésteres metílicos. Seguido do material que não contém ferro (ZrS), que converteu 84%. Já o material ZrS/2,5Fe, apresentou a terceira maior conversão, que foi de 81%. O material ZrS/5Fe apresentou menor conversão de todos, convertendo 68%. Os valores de conversão encontrados para os materiais ZrS/10Fe, ZrS/2,5Fe e ZrS, corroboram com os valores encontrados na literatura, onde autores mostraram que é possível obter altas taxas de conversão de ésteres (80-94%), na presença de catalisador, utilizando óleos residuais com diferentes teores de ácidos graxos, como matéria-prima (SHUANGLAN, YING E WENYONG, 2017). A partir desse resultado, pode-se perceber que a magnetização além de facilitar o processo de separação dos materiais no final da reação, não prejudica a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos em materiais contendo zircônia sulfatada.

Para o material contendo ZrS/5Fe o, o valor de conversão obtido foi inferior aos outros materiais. Este resultado não corrobora com o teste de acidez, onde os valores de acidez para o material ZrS/10Fe (material que obteve maior conversão) é igual ao do material ZrS/5Fe. Apesar dos dois materiais apresentarem a mesma quantidade de sítios ácidos, quando analisados por retrotitulação, esse resultado pode sugerir que a força dos sítios ácidos do material ZrS/10Fe pode ter sido intensificada durante a reação justificando seu melhor rendimento.

6 CONCLUSÃO

De acordo com as caracterizações realizadas, foi possível inferir que o óxido de zircônia sulfatado e os óxidos de zircônia sulfatados contendo ferro apresentaram uma boa estabilidade térmica, além de apresentarem uma elevada acidez, quando comparados ao óxido de nióbio. Além disso, devido ao processo de síntese utilizado, ao tratamento térmico e ao processo de sulfatação, os materiais apresentaram cristalitos de tamanhos pequenos.

A magnetita adicionada aos materiais gerou a magnetização e melhorou o processo de recuperação dos mesmos ao final da catálise. De acordo com as caracterizações de Fluorescência de Raios X, Difractometria de Raios X e Espectroscopia na região do infravermelho, foi possível identificar que além da

magnetização ainda houve a dopagem dos materiais com ferro e que houve a presença de ferro na sua fase segregada.

A sulfatação foi comprovada pelas análises de Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman e aumento da acidez, mas não foi possível a caracterização do modo de coordenação do enxofre na superfície dos materiais. A partir do teste catalítico, pode-se observar que o processo de sulfatação aumentou a atividade dos materiais em catálise ácida.

A partir dos dados apresentados, pode-se afirmar que os catalisadores sulfatados sintetizados e estudados apresentam potencial catalítico para serem utilizados na esterificação de ácidos graxos do óleo residual, uma vez que apresentaram altas conversões de ácidos graxos em ésteres metílicos. Para melhor entendimento da menor conversão de ésteres pelo catalisador ZrS/5Fe seria necessário um estudo mais detalhado das condições reacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULKAREEM-ALSULTAN, G. et al. A new route for the synthesis of La-Ca oxide supported on nano activated carbon via vacuum impregnation method for one pot esterification-transesterification reaction. **Chemical Engineering Journal**, Malaysia, v. 304, p. 61-71, 2016.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>. Acesso: 17/05/2018.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP n° 45, de 28.08.2014, Brasil, 2014. Disponível em www.anp.gov.br Acesso: 16/04/2018.

ALCÂNTARA, Gustavo Braga. Nanopartículas de maguemita complexadas com ácido oleico. 2009.

AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J. Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, Jordan, v. 79, p. 246-254, 2014.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AN, H. et al. Effect preparation conditions on the catalytic performance of Cu-Fe/ZrO₂ for the synthesis of DPU from aniline and CO₂. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.255, p. 266-273, 2014.

ANAND, C. et al. Transesterification of ethylacetoacetate catalysed by metal free mesoporous carbon nitride. **Catalysis today**, v. 204, p. 164-169, 2013.

ANNUAR, N. H. R. et al. Cumene cracking over chromium oxide zirconia: effect of chromium (VI) oxide precursors. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 475, n.1, p.487-496, 2014.

ARZAMENDI, G. et al. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, Espanha, v. 133, p. 305-313, 2008.

BRUM, S. S. **Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol**. 2010. 156 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

CAPEL, F.; MOURE, C.; DURA, P. Structural characterization and mixed conductivity of TiO₂-doped ceria stabilized tetragonal zirconia. **Ceramics International**, Faenza, v. 28, p. 627-636, 2002.

CARMO, J. A. C. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, Brazil, v. 88, p. 461-8, 2009.

CHEN, K. S. et al. Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system. **Energy**, Taiwan, v. 38, p. 151–6, 2012.

CHUAH, G. K. et al. The Preparation of High-Surface-Area Zirconia, **Appl Catal., A**, Singapore, v. 145, p. 267, 1996.

CHUAH, G.K. et al. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Today**, New York, v. 49, n. 1/3, p. 131-139, 1999.

COEY, J. M. D. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy. **Atomic Energy Review**, [S.I.] v. 18, n. 1, p. 73-124, 1980.

CORMA, A. et al. Short chain paraffins isomerization on Pt/beta catalysts. Influence of framework and extraframework zeolite composition. In: **Studies in surface Science and catalysis**, Spain, p. 456-463, 1995.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Electronic, electrical and magnetic properties and colour. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2004.

COSTA, M. J. F. **Síntese de catalisadores nanoporosos na ausência total e parcial de direcionadores orgânicos para pirólise catalítica de óleos pesados e intermediários**. 2013. 81 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do sul, Natal, 2013.

COSTA, R. C. C et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Brazil, v. 129, n. 1-3, p. 171-178, 2006.

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. **American Journal of Physics**, Massachusetts, v. 25, n. 6, p. 394-395, 1957.

DABDOUB, J. M.; BRONZEL, L. J. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, Brasil, v. 32, n.3, p. 776-792, 2009.

DEHKHODA, M. A.; ELLIS, N. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. **Catalysis today**, Canada, v. 207, p. 86-92, 2013.

DENG, X. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, China, v. 33, p. 1008-1013, 2008.

DORN, M. T.; NICKEL, K. G. Zirconia ceramics: phase transitions and Raman microspectroscopy. **High-pressure surface science and engineering**, London, p. 467-520, 2004.

FERREIRA, F. A. S. **Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida**, Universidade de São Paulo. 2014. 149 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 166-168, 1989.

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

GAO, et al. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. **Fuel**, China, v. 140, p. 669–76, 2015.

GARCIA, E. et al. A discussion of a mechanism for isomerization of n-butane on sulfated zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Argentina, v. 201, n. 1-2, p. 263-281, 2003.

GOPINATH, S. et al. Efficient mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, India, v. 203, p. 488-500, 2017.

GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinolone: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n.1, p. 89-93, 2008. ISSN 0926-860.

HASHEMZEH, M.; SAGHATOLESLAMI, N.; NAYEBZADEH, H. A study on the structure and catalytic performance of $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction. **Comptes Rendus Chimie**, Iran, p. 1-8, 2016.

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**, Iran, v. 23, n. 1, p. 80-87, 2012.

HESLOP, R.B.; JONES, H. Química Inorgânica. **Fundação Calouste Gulbenkian**, Lisboa, 2ed, p.718-721, 1976.

HINO, M.; ARATA, K. Activity of iron oxide treated with sulfate iron for dehydration of 2-propanol and ethanol polymerization of vinyl ether. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 8, n. 5, p. 477-480, 1979.

HIPÓLITO, H. P. et al. Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. **Catalysis Today**, México, v. 220, p. 4-11, 2014.

HOLM, V. C.F; BAILEY, G. C. Sulfate-treated zirconia-gel catalyst. **Patent n. 3,032,599**, U.S, 1962.

http://www.eubren.com/UCO_to_Biodiesel_2030_01.pdf Acesso: 30/08/2017

<http://www.un.org> Acesso 25/02/2016

HU, S; LI, Y; LOU, W. Novel efficient procedure for biodiesel synthesis from waste oils with high acid value using 1-sulfobutyl-3-methylimidazolium hydrosulfate ionic liquid as the catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, China, v. 25, n. 10, p. 1519-1523, 2017.

HUA, W.; XIA, Y.; YUE, Y.; GAO, Z. Promoting Effect of Al on $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ (M = Zr, Ti, Fe) Catalysts. **Journal of Catalysis**, China, v.196, p.104-114, 2000.

JESUS, S. S. D. Design Automation of the Manufacturing Process of a Mini-Biodiesel Plant. **IFAC Proceedings Volumes**, Brasil, v. 46, n. 24, p. 32-39, 2013.

JIN, T; YAMAGUCHI, T.; TANABE, K. Structure of Acid Sites on Sulfur- Promoted Iron Oxide. **Journal Physical Chemistry**, Japan, v. 90, p. 3148-3152, 1986.

KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of $\text{Ce}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ as solid catalyst for the esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, India, v. 81, p. 421-431, 2015.

KIM M. et al. Performance of heterogeneous ZrO_2 supported metal oxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal. **Bioresource Technology**, USA, v. 102, p. 2380 -2386, 2011.

KISS, A. A. et al. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 40, n. 1-4, p. 141-150, 2006.

KOTOV, B. V. et al. Aromatic polyimides as charge transfer complexes. **Polymer Science**, USSR, v. 19, n. 3, p. 711-716, 1977.

LAM, F. L. Y; HU, X. In situ oxidation for stabilization of Fe/MCM-41 catalyst prepared by metal organic chemical vapor deposition. **Catalysis Communications**, Hong Kong, v. 8, n. 11, p. 1719-1723, 2007.

LEE, J. S, SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, Korea, v. 101, p. 7191–7200, 2010.

LEE, J. S. et al. Preparation and properties of Y_2O_3 -doped ZrO_2 thin films by the sol-gel process. **Journal of Materials Science**, Korea, v. 32, p. 5249-5256, 1997.

LEE, T. K. et al. Integration of reactive extraction with supercritical fluids for process intensification of biodiesel production: Prospects and recent advances. **Progress in Energy and Combustion Science**, Malaysia, v. 45, p. 54-78, 2014.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Appl Energy**, China, v. 8, p. 1083–95, 2010.

LIANG, X.; XIAO, H. Q. C. Efficient procedure for biodiesel synthesis from waste oils using novel solid acidic ionic liquid polymer as catalysts. **Fuel Process Technol**; China, v. 110, p. 109-113, 2013.

LIMA, L. A. et al. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silica basic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Today**, Brazil, v. 226, p. 210-216, 2014.

LIU, Yongsheng et al. Amine-functionalized lanthanide-doped zirconia nanoparticles: optical spectroscopy, time-resolved fluorescence resonance energy transfer biodetection, and targeted imaging. **Journal of the American Chemical Society**, China, v. 134, n. 36, p. 15083-15090, 2012.

LU, Y. et al. Rectorite- TiO₂-Fe₃O₄ composites: assembly, characterization, adsorption and photodegradation. **Chemical Engineering Journal**, Laussane, v. 255, p.49-54, 2014.

MARIN, Riccardo et al. Monitoring the t→ m Martensitic Phase Transformation by Photoluminescence Emission in Eu³⁺-Doped Zirconia Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.I.], v. 96, n. 8, p. 2628-2635, 2013.

MARQUES, N. R. **Zircônia modificada com ferro: caracterização e testes catalíticos**. 2011. 68 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. **Bioresour Technol**, India, v. 97, p. 1392–1397, 2006.

MENG, X. Y. et al. Enhanced photoelectrochemical activity for Cu and Ti doped hematite: The first principles calculations. **Applied Physics Letters**, China, v. 98, n. 11, p. 112104, 2011.

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Austria, v. 65, n. 7, p. 1185-1187, 1988.

MOHAMMADSHIRAZI, A. et al. Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil. **Renewable and sustainable energy reviews**, Iran, v. 33, p. 44-49, 2014.

MONGKOLBOVORNKIJ, P. et al. Esterification on industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ (with WO₃, SO₄²⁻ and TiO₂): Effects of co-solvent adding and water removal. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 11, p. 1510-1516, 2010.

MORENO, J. A.; PONCELET, G. n-Butane isomerization over transition metal-promoted sulfated zirconia catalysts: effect of metal and sulfate content. **Applied Catalysis A: General**, Belgium, v. 210, n. 1-2, p. 151-164, 2001.

MORTERRA, C. et al. On the acid-catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO₂/SO₄ system: the effect of hydration. **Journal of Catalysis**, Italy, v. 149, n. 1, p. 181-188, 1994.

MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. **Renew Sustain Energy**, Malaysia, v. 16, p. 4719–4733, 2012.

MUKHERJEE, S. et al. Effect of structure, particle size and relative concentration of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions on the luminescence properties of Eu³⁺ co-doped Y₂O₃: Tb nanoparticles. **Nanotechnology**, India, v. 19, n. 32, p. 325704, 2008.

NASCIMENTO L. A. S. et al. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, Brazil, v. 51, p. 267–73, 2011.

NASREEN, S. et al. Cerium–manganese oxide as catalyst for transesterification of soybean oil with subcritical methanol. **Fuel Processing Technology**, Pakistan, v. 148, p. 76-84, 2016.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, Thailand, v. 341, n. 1-2, p. 77-85, 2008.

NIKKANEN, J. et al. Synthesis of carbon nanotubes on Fe_xO_y doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanopowder. **Powder Technology**, Laussane, v.266, p.106-112, 2014.

NYE, M. J. et al. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Canada, v. 60, n. 8, p. 1598-1601, 1983.

OBERMAYER, D., DAMM M., KPPE, O. Design and evaluation of improved magnetic stir bars for single-mode microwave reactors. **Org Biomol Chem**, Austria, v. 11, p. 4949–56, 2013.

OKAMOTO, S. Structure of delta-ferro. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 51, n. 10, p. 594-498, 1968.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, Brasil, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. **Hemus Livraria, Distribuidora e Editora**, Brasil, 349 p. 2007.

PAPARGYROPOULOU, E. et al. The food waste hierarchy as a framework for the management of food surplus and food waste. **J. Clean. Prod**, Malaysia, v. 76, p. 106 - 115, 2014.

PARERA, J.M. Promotion of Zirconia Acidity by Addition of Sulfate Ion. **Catalysis Today**, Argentina, v.15, p.481-490, 1992.

PARK Y. M. et al. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). **Bioresource Technology**, Korea, v. 101, p. 6589–6593, 2010.

PARK. J. Y, KIM D. K, LEE. J. S. Esterification of free fatty acids using watertolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Korea, v. 101, p. S62–S65, 2010.

PEREIRA, Amália Luz Costa. **Efeito das condições de preparação sobre as propriedades do óxido de zircônio sulfatado contendo ferro**. 2004. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

PEREIRA, M. C. et al. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: A highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, Brazil. v. 166, n. 3, p. 962-969, 2011.

PEREIRA, O. C. et al. SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brazil, v. 25, n. 12, p. 2409-2416, 2014.

PRASAD, N. et al. Magnetic and electric properties of nanoparticles of Ni-substituted ferrites synthesized using a microwave refluxing process. **International Journal of Materials Research**, v. 104, n. 7, p. 680-685, 2012.

RAIA, R. Z. et al. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. **Catalysis Today**, Brazil, v. 289, p. 105-114, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, Brasil, v.3, p. 385-405, 2011.

RASHAD, M. M.; BAILOUMY, H. M. Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes. **journal of materials processing technology**, Egypt, v. 195, n. 1-3, p. 178-185, 2008.

RATTANAPHRA, D. et al. Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, Thailand, v. 36, p. 2679–2686, 2011.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. **Chemical Reviews**, India, v. 109, n. 6, p. 2185, 2009.

REYERO, I. et al. Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis today**, Spain, v. 216, p. 211-219, 2013.

RICHEL, A. et al. Current perspectives on microwave-enhanced reactions of monosaccharides promoted by heterogeneous catalysts. **Catalysis today**, Belgium, v. 167, n. 1, p. 141-147, 2011.

RIEMER, T. et al. Superacid properties of sulfated zirconia as measured by Raman and ¹H MAS NMR spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [S.I.], n. 10, p. 1181-1182, 1994.

RINCÓN, E. L., JARAMILLO, J. J., CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, Colombia v. 69, p. 479-487, 2014.

RODRIGUES, A. D. G; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Brasil, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.

ROMERO, V. H. et al. Brilliant blue, green and orange–red emission band on Tm³⁺-, Tb³⁺- and Eu³⁺ doped ZrO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Mexico, v. 43, n. 46, p. 465105, 2010.

RUIZ-ROSAS, R. et al. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. **Catalysis Today**, Spain, v. 187, p. 77-87, 2011.

SALAM, A. D., SUIDAN, M. T., VENOSA, A. D. Biodegradation and toxicity of vegetable oils in contaminated aquatic environments: Effect of antioxidants and oil composition. **Science of The Total Environment**, USA, v. 547, p. 95-103, 2016.

SANDESH, S. et al. Synthesis of biodiesel and acetins by transesterification reactions using novel $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ heterogeneous base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Índia, v. 523, p. 1-11, 2016.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, Italy, v. 195, n. 1, p. 2-13, 2012.

SANTANA, G P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Quim. Nova**, Brasil, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.

SATHYASELVABALA V. et al. Removal of free fatty acid in Azadirachta indica (Neem) seed oil using phosphoric acid modified mordenite for biodiesel production. **Bioresource Technology**, India, v. 101, 5897–5902, 2010.

SHARMA, V. R.; BAROI, C.; DALAI, A. K. Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst. **Catalysis Today**, Canada, v. 237, p. 3-12, 2014.

SILVA, Adilson C. et al. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Brazil, v. 107, n. 3-4, p. 237-244, 2011.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. Caracterização de Materiais. **Anais do 49º Congresso internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais**, Brasil, 1994.

SINHA, S., AGARWAL, A. K., GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Convers Manage**, India, v. 49, p. 1248–1257, 2008.

Sítio da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em <http://www.anp.gov.br> Acesso: 02/02/2017.

SMART, L. M. E. Solid State Chemistry. An Introduction. **London: Chapman & Hall**, London, p. 25-27, 1992

SOHN, J. R.; JANG, H. J. Catalytic and Surface Properties ZrO_2 Modified with Sulfur Compounds. **Journal Molecular Catalysis**, Korea, v.52, p.361-374, 1991.

SON. S. M, KIMURA. H, KUSAKABE K. Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. **Bioresource Technology**, Japan, v. 102, p. 2130–2132, 2011.

SPIELBAUER, D. et al. n-butane isomerization on sulfated zirconia. Deactivation and regeneration as studied by Raman, UV-VIS diffuse reflectance and ESR spectroscopy. **Catalysis letters**, Germany, v. 36, n. 1-2, p. 59-68, 1996.

SRILATHA, K. et al. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, India, v. 365, p. 28–33, 2009.

SUJA, H. et al. Liquid phase benzylation of arenes over iron promoted sulphated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, India, v. 230, n. 1-2, p. 233-243, 2002.

TANABE, K., YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. **Catalysis Today**, Japan, v. 20, p. 185-197, 1994.

TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HOTTON, H. New Solid Acids and Bases: their Catalytic Properties. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Tokyo, v. 51, p. 199-210, 1986.

TEO, S. H. et al. Heterogeneous calcium-based bimetallic oxide catalyzed transesterification of *Elaeis guineensis* derived triglycerides for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, Malaysia, v. 141, p. 20-27, 2017.

TESSER R. et al. Acid Exchange resins deactivation in the esterification of free fatty acids. **Chemical Engineering Journal**, Italy, v. 161, p. 212–222, 2010.

VARTULI, J. C. et al. Characterization of the properties of tungsten/zirconia catalysts using adsorption microcalorimetry and n-pentane isomerization activity. **Journal of catalysis**, New York, v. 187, n. 1, p. 131- 138, Oct. 1999.

VERZIU, M. et al. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. **Catalysis today**, USA, v. 167, n. 1, p. 64-70, 2011.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, London, v.89, n. 11, p. 1-9, 2010.

WALLACE. T. et al. International evolution of fat, oil and grease (FOG) waste management—A review. **Journal of environmental management**, Ireland, v. 187, p. 424-435, 2017.

WANG, Q. et al. Synthesis of crack-free monolithic ZrO₂ aerogel modified by SiO₂. **Journal of porous materials**, Boston, v. 21, n.2, p. 127-130, 2014.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Convers Manage**, China, v. 79, p. 34–42, 2014.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOL, S; DOOLIN, P. K. Characterization of catalytically active sulfated zirconia. **Catalysis Today**, USA, v. 53, n. 3, p. 419-432, 1999.

ZATTA L. et al. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, Brazil, v. 51, p. 165–169, 2011.

ZHANG, H.; DING, J.; ZHAO, Z. Microwave assisted esterification of acidified oil from waste cooking oil by CERP/PES catalytic membrane for biodiesel production. **Bioresour Technol**, China, v. 123, p. 72–7, 2012.

ZHANG, S. et al. Efferth T. Rapid microwaveassisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Bioresour Technol**, China, v. 101, p. 931–936, 2010.

ZHANG, Y. et al. M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresour Technol**, China, v. 89, p. 1-16, 2003.

